

# **Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle**

## **D i s s e r t a t i o n**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum agriculturarum

(Dr. rer. agr.)

**eingereicht an der**

**Landwirtschaftlich-Gärtnerischen Fakultät**

**der Humboldt-Universität zu Berlin**

von

Dipl. Ing. agr. Pia Mähnert, geb. Bruns

18.01.1977, Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Landwirtschaftlich-Gärtnerischen Fakultät:

Prof. Dr. Dr. h.c. Otto Kaufmann

Gutachter: 1. Prof. Dr. agr. habil. Dipl.-Ing. Bernd Linke

2. Prof. Dr. agr. Jürgen Hahn

3. Dr. agr. Andreas Gronauer

eingereicht: 28.03.2007

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2007

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Linke vom Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) danke ich ganz herzlich für die Betreuung dieser Dissertation und die mir gegebene Möglichkeit zum selbständigen und freien Forschen am ATB bei gleichzeitig stets freundlicher Diskussionsbereitschaft. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Hahn von der Humboldt-Universität zu Berlin für die Unterstützung meiner Arbeit.

Desweiteren sei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ATB sehr gedankt, ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht hätte zustande kommen können. Besonders hervorheben möchte ich den immer freundlichen Beistand durch Frau Schelle und Frau Dukiewicz bei den Biogas-Versuchen, die zahlreichen chemischen Analysen, die von allen im Labor stets zuverlässig unter der Leitung von Frau Rehde durchgeführt worden sind, und die intensive Mithilfe bei der Erarbeitung einer automatisierten Gasmessstrecke von Frau Sujata und Herrn Richter.

Auch Herrn Prof. Dr. Vollmer, Frau Meier, Frau Rössler und deren Kolleginnen von der Biotechnologie Nordhausen GmbH gilt ein sehr großer Dank für die angenehme Zusammenarbeit im Verbundprojekt und die Bereitstellung der Daten für die Auswertung im Rahmen dieser Promotion.

Die dargestellten Ergebnisse beruhen auf dem Verbundprojekt „Kinetik der Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen bei kontinuierlicher Prozessführung als Grundlage für die Bemessung von landwirtschaftlichen Biogasanlagen“, das über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz gefördert wurde.

Abschließend danke ich besonders meinem Mann, aber auch meinen Eltern und Freunden für die wunderbare Unterstützung in jeder Hinsicht.

---

Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung .....</b>	<b>4</b>
2.1 Grundlagen der Biogasproduktion .....	4
2.1.1 Gärprozesse .....	4
2.1.2 Verfahren und Anlagen zur Biogasproduktion .....	6
2.1.3 Nutzung des Biogases und der Gärrückstände .....	9
2.2 Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen .....	11
2.2.1 Vergärung von NawaRos und Gülle .....	11
2.2.2 Biogas- und Methanausbeuten .....	14
2.2.3 Hemmfaktoren bei der Vergärung von NawaRos .....	19
2.3 Kinetik der Biogasproduktion .....	26
2.3.1 Kinetik mikrobieller Reaktionssysteme .....	26
2.3.2 Kinetische Modelle zur diskontinuierlichen Vergärung .....	30
2.3.3 Kinetische Modelle zur kontinuierlichen Vergärung .....	32
<b>3 Material und Methoden .....</b>	<b>36</b>
3.1 Versuchsanlagen .....	36
3.1.1 Diskontinuierliche Versuche (Batch-Gärtests) .....	36
3.1.2 Kontinuierliche Versuche .....	37
3.2 Versuchsdurchführung .....	40
3.2.1 Diskontinuierliche Versuche (Batch-Gärtests) .....	40
3.2.2 Kontinuierliche Versuche .....	41
3.3 Analysemethoden .....	43
3.4 Substrate .....	48
3.4.1 Impfmateriale und Gärrückstände .....	48
3.4.2 Rinder- und Schweinegülle .....	50
3.4.3 Nachwachsende Rohstoffe .....	52
3.5 Berechnungsgrundlagen .....	55
3.5.1 Auswertung der diskontinuierlichen Versuche .....	55
3.5.2 Auswertung der kontinuierlichen Versuche .....	57
3.5.3 Statistische Auswertmethoden .....	59
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>60</b>
4.1 Diskontinuierliche Versuche .....	60
4.1.1 Biogas- und Methanausbeuten an Fallbeispielen .....	60
4.1.2 Diskontinuierliche Vergärung von NawaRos .....	67
4.1.3 Diskontinuierliche Vergärung von Rinder- und Schweinegülle .....	71

---

4.2	<i>Kontinuierliche Versuche</i> .....	74
4.2.1	Biogasausbeuten und -zusammensetzungen.....	74
4.2.2	Chemische Analysen der Zu- und Abläufe .....	81
4.2.3	Physikalische Analysen der Zu- und Abläufe .....	90
4.3	<i>Kinetik der kontinuierlichen Biogasproduktion</i> .....	96
4.3.1	Entwicklung eines kinetischen Modells .....	96
4.3.2	Mesophile Vergärung .....	102
4.3.3	Thermophile Vergärung .....	109
4.3.4	Psychrophile Vergärung .....	112
4.3.5	Diskussion zu Literaturangaben .....	114
4.4	<i>Anwendung stöchiometrischer und kinetischer Modelle</i> .....	119
4.4.1	Temperatureinfluss .....	119
4.4.2	Vergleich theoretischer und realer Gasausbeuten .....	124
4.4.3	Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der Fermenterbelastung .....	129
4.4.4	Anteilige Gasausbeuten in zwei Reaktoren .....	132
4.4.5	Optimierung der Reaktorbelastung.....	137
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick</b> .....	<b>143</b>
5.1	<i>Schlussfolgerungen</i> .....	143
5.2	<i>Ausblick</i> .....	145
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>149</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>163</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>166</b>
	<b>Anhang</b> .....	<b>168</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzung Bedeutung

AAS	Atom-Adsorptions-Spektroskopie
ATB	Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
BHKW	Blockheizkraftwerk
BTN	Biotechnologie Nordhausen GmbH
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSTR	Vollständig durchmischter Tankreaktor: <b>C</b> ompletely <b>S</b> tirred <b>T</b> ank <b>R</b> eaktor
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
ES	Essigsäure
FM	Frischmasse
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
FOS	flüchtige organische Säuren
fS	Flüchtige Substanzen
GC	Gaschromatographie
GPS	Ganzpflanzensilage
HPLC	Hochdruck-Flüssig-Chromatographie
IG	Impfgülle
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V.
MS	Milchsäure
MW	Mittelwert
NawaRo	Nachwachsender Rohstoff
NfE	Stickstofffreie Extraktstoffe
N <sub>ges</sub>	Gesamt-Stickstoff
NH <sub>4</sub> -N	Ammonium-Stickstoff
N <sub>Kjel.</sub>	Stickstoff nach Kjeldahl-Bestimmung
org. Sr.	organische Säuren
oS	organische Substanz
oTS	organische Trockensubstanz
PO <sub>4</sub> -P	Phosphat-Phosphor
PS	Propionsäure
RG	Rindergülle
SG	Schweinegülle
TAC	totaler anorganischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz

## Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
$a$	-	Koeffizient der Kurvenanpassung
$A$	$d^{-1}$	Konstante
$a_i$	-	Impfgülle:Substrat-Verhältnis
$b$	-	Koeffizient der Kurvenanpassung bzw. kinetischer Parameter
$B_R$	$kg\ m^{-3}\ d^{-1}$	oTS-Raumbelastung
$B_{R,k}$	$kg\ m^{-3}\ d^{-1}$	Kritische oTS-Raumbelastung
$B_{Rges}$	$kg\ m^{-3}\ d^{-1}$	oTS-Raumbelastung bezogen auf das Volumen zweier Reaktoren
$c$	-	Koeffizient der Kurvenanpassung
$c_0$	Ma-%	oTS-Zulaufkonzentration in der Frischmasse
$c_A$	Ma-%	oTS-Ablaufkonzentration in der Frischmasse
$C_{CH_4}$	Vol-%	Korrigierte Methankonzentration im Gas
$C_{CH_4}^{gem}$	Vol-%	Gemessene Methankonzentration im Gas
$C_{CO_2}$	Vol-%	Korrigierte Kohlenstoffdioxidkonzentration im Gas
$C_{CO_2}^{gem}$	Vol-%	Gemessene Kohlenstoffdioxidkonzentration im Gas
$c_i$	Ma-%	oTS-Gehalt der Impfgülle
$c_s$	Ma-%	oTS-Gehalt des Substrates in der Frischmasse
$D$	$d^{-1}$	Durchflussrate
$E_A$	$kJ\ Mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
$e_i$	-	Abweichung Beobachtungswert von Regressions-Funktionswert
$f_T$	-	Temperaturterm
$I_i$	-	Hemmfunktion bei kontinuierlicher Vergärung für Hemmstoff i
$k$	$d^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K$	Pa s	Konsistenzfaktor
$k_a$	-	Dissoziationskonstante
$K_I$	-	Inhibitionskonstante
$K_S$	$g\ l^{-1}$	Monod-Konstante
$LF$	$mS\ cm^{-1}$	Leitfähigkeit
$m$	-	Fließexponent
$\dot{m}_0$	$kg\ d^{-1}$	Zulauf-Massestrom
$\dot{m}_A$	$kg\ d^{-1}$	Ablauf-Massestrom
$ME$	MJ	Umsetzbare Energie
$\dot{m}_g$	$kg\ d^{-1}$	Massestrom des Biogases
$m_i$	kg	Frischmasse der Impfgülle
$m_s$	kg	Frischmasse des Substrates
$n$	-	Anzahl Stichproben
$p$	K	Temperatur-Konstante
$p_0$	mbar	Normdruck (1013,25)
$p_1$	mbar	Luftdruck, unter dem das Gas mit dem Volumen $v_1$ steht
$p_E$	%	Anteil oTS aus Kosubstrat in der Mischung mit Gülle
$p_{fS}$	%	Anteil flüchtiger Substanzen im Substrat bezogen auf oTS
$p_{oTS}$	%	Anteil Biogas, das aus oTS gebildet worden ist
$p_w$	mbar	Dampfdruck des Wassers bei Umgebungstemperatur
$\dot{Q}_B$	$m^3\ d^{-1}$	Volumenstrom des Biogases
$R$	$J\ Mol^{-1}\ K^{-1}$	Gaskonstante
$r$	$d^{-1}$	Biogasbildungsrate im Hauptreaktor
$R^2$	%	Bestimmtheitsmaß bei Kurvenanpassungen

Symbol	Einheit	Bedeutung
$r_{CH_4}$	$d^{-1}$	Methanrate
$r_{NR}$	$d^{-1}$	Biogasrate aus dem Gärrest im Nachgärreaktor
$r_s(t)$	$m^3 kg^{-1} d^{-1}$	Spezifische Biogasrate
$r_{s-CH_4}$	$m^3 kg^{-1} d^{-1}$	Spezifische Methanrate
$s$	-	Standardabweichung
$S$	$g l^{-1}$	Substratkonzentration
$t$	$d$	Zeit
$T$	$K$	Temperatur
$T_0$	$K$	Normtemperatur (273,15)
$T_1$	$K$	Absolute Temperatur, die das Gas mit dem Volumen $v_1$ besitzt
$t_{90\%}$	$d$	Zeitpunkt, an dem im Batch-Versuch 90 % von $y_{max}$ erzielt wird
$t_{Grenz}$	$d$	Abbruchkriterium bei Batch-Versuchen nach VDI-Richtlinie
$t_m$	$d$	mittlere Verweilzeit
$t_{m,k}$	$d$	kritische mittlere Verweilzeit
$TS_{105}$	%	Trockensubstanzgehalt bei Trocknung bei 105°C
$TS_{60}$	%	Trockensubstanzgehalt bei Trocknung bei 60°C
$v_0$	$m^3$	Volumen des Gases im Normzustand
$v_1$	$m^3$	Volumen bei der Temperatur $T_1$ und dem Druck $p_1$
$V_{HR}$	$m^3$	Reaktorvolumen des Hauptreaktors
$V_{NR}$	$m^3$	Reaktorvolumen des Nachgärreaktors
$VQ$	%	Verdauungsquotient
$V_R$	$m^3$	Reaktorvolumen
$X$	-	Konzentration der aktiven Mikroorganismen
$XA$	% TS	Rohasche
$XF$	% TS	Rohfaser
$XL$	% TS	Rohfett
$XP$	% TS	Rohprotein
$y(t)$	$m^3 kg^{-1}$	Biogas-Summenkurve zum Zeitpunkt $t$
$y_B$	$m^3 kg^{-1}$	oTS-Biogasausbeute in Abhängigkeit von $B_R$
$Y_B$	$m^3 kg^{-1}$	FM-Biogasausbeute in Abhängigkeit von $B_R$
$y_{B,I}$	$m^3 kg^{-1}$	Gehemmte oTS-Biogasfunktion in Abhängigkeit von $B_R$
$y_{CH_4}$	$m^3 kg^{-1}$	Maximal mögliche oTS-Methanausbeute
$y_{CH_4}(t)$	Vol-%	Methan-Summenkurve
$y_i$	-	Funktion für Hemmstoff $i$ im Ablauf in Abhängigkeit von $B_R$
$y_{max}$	$m^3 kg^{-1}$	Maximal mögliche oTS-Biogasausbeute
$Y_{max}$	$m^3 kg^{-1}$	Maximal mögliche FM-Biogasausbeute
$Y_{max}^A$	$m^3 kg^{-1}$	Maximal mögliche FM-Biogasausbeute aus dem Reaktorablauf
$y_{org.Sr.}$	$g kg^{-1}$	Funktion für org. Säuren im Ablauf in Abhängigkeit von $B_R$
$y_{oS}$	$m^3 kg^{-1}$	Biogasausbeute je kg organische Substanz
$y_{pH}$	-	Funktion für pH-Wert im Ablauf in Abhängigkeit von $B_R$
$y_{pH}^{trans}$	-	Transformierte Fkt. für pH im Ablauf in Abhängigkeit von $B_R$
$y_{PS}$	$g kg^{-1}$	Funktion für Propionsäure im Ablauf in Abhängigkeit von $B_R$
$\gamma_N$	$s^{-1}$	Schergradient
$\eta$	%	Anteil $y$ von $y_{max}$ im Batch-Versuch
$\eta_{ges}$	%	Anteil $y_B$ von $y_{max}$ in zwei Reaktoren
$\eta_{HR}$	%	Anteil $y_B$ von $y_{max}$ im Hauptreaktor
$\eta_{NR}$	%	Anteil $y_B$ von $y_{max}$ im Nachgärreaktor
$\eta_s$	Pa s	Koeffizient der inneren Reibung, Scheinviskosität

---

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\mu$	$\text{d}^{-1}$	spezifische Wachstumsrate
$\mu_{\text{max}}$	$\text{d}^{-1}$	Maximale spezifische Wachstumsrate
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte
$\rho_0$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte des Zulaufs
$\rho_A$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte des Ablaufs
$\rho_g$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte des Biogases
$\tau$	Pa	Schubspannung



## Kurzfassung

Die anaerobe Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen und Gülle zur Biogasproduktion als regenerative Energiequelle erfährt seit einigen Jahren einen erheblichen Boom. Dabei werden in Deutschland in der Regel Nassvergärungs-Biogasanlagen betrieben, in denen kontinuierlich Energiepflanzen und Rinder- oder Schweinegülle gemeinsam eingesetzt werden (Kovergärung). Aber auch die alleinige Nassvergärung von Energiepflanzen ohne Gülle (Monovergärung) ist möglich. Häufig fehlen jedoch belastbare Daten zur Auslegung der Biogasanlage und für die Früherkennung kritischer Belastungszustände.

Im vorliegenden Projekt sollen Kenntnisse über die Kinetik der Biogasbildung aus nachwachsenden Rohstoffen in Laborversuchen unter praxisrelevanten Prozessbedingungen gewonnen werden. Über diskontinuierliche Batch-Gärtests lassen sich Biogas- und Methanausbeuten unterschiedlicher Substrate auf einfache Weise ermitteln. Bei einheitlichen Laborbedingungen ist damit eine gute Vergleichbarkeit gegeben. Kontinuierliche Belastungssteigerungsversuche sind hingegen nur als Langzeitversuche möglich. Sie geben jedoch zusätzlich Auskunft über den Einfluß der täglichen Belastung des Biogasreaktors mit organischer Substanz und erlauben mit Einschränkungen Aussagen über die optimale Betriebsweise. Die Versuche wurden mit Mais, Rüben und Roggen in Form von Silage als Mono- und Kosubstrat in der Mischung mit Rinder- und Schweinegülle bei meso- und thermophilen Temperaturstufen durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse konnten ein neu hergeleitetes kinetisches Modell weitgehend bestätigen, das den Zusammenhang zwischen Biogasausbeute und Raumbelastung in Abhängigkeit von den substrat- und prozessspezifischen Parametern wie maximal mögliche Biogasausbeute, Zulaufkonzentration, Dichte des Biogases und des Ablaufes sowie Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufzeigt. Dies kann damit Betreibern von Biogasanlagen als Richtlinie für eine stabile Prozessführung mit hoher energetischer Effizienz dienen.

Schlagwörter:

Biogas, Nachwachsende Rohstoffe, Gülle, Raumbelastung

## Abstract

Anaerobic digestion of energy crops for biogas production has attracted much interest in recent years. In Germany, the most common process is the continuous wet-fermentation of energy crops with cattle slurry or pig slurry (co-digestion). But also the digestion of energy crops as single substrate without slurry (mono-digestion) becomes more important. Because of the great diversity of substrates and the danger of an overload of the reactor at the digestion of high-energetic substrates, sufficient experience for energy crops is still missing.

This project should investigate the kinetics of biogas production from energy crops in lab-scale experiments. Biogas and methane yield of different substrates can be estimated easily by discontinuous batch-experiments. These experiments allow a good comparability in case of equal conditions. On the other hand, the influence of the reactor performance and the optimal operational mode can be identified only by continuous long-term experiments with loading increase. Therefore, long-term lab-scale experiments were conducted with maize silage, whole-crop rye silage and fodder beet silage as mono-substrate and co-substrate in a mixture with both cattle slurry and pig slurry under mesophilic and thermophilic conditions.

For calculation of biogas yield as function of the organic loading rate, a hyperbolic equation was developed on base of a first order reaction rate for substrate degradation. The biogas yield also depends on the corresponding maximum biogas yield, the concentration of volatile solids of the input, the density of the effluent, the density of the biogas and the reaction rate constant which are all substrate- and process-specific. The results of the experiments approve this model and allow an estimation of the parameters. This is helpful as a guideline for a stable and efficient biogas process.

Keywords:

Biogas, Energy Crops, Slurry, Organic loading rate

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Im Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) vom April 2000 hat sich Deutschland das Ziel gesetzt, den Anteil des Stroms aus regenerativen Energiequellen zwischen den Jahren 2000 und 2010 zu verdoppeln (HEINZE ET AL. 2000). Um dieses Ziel realisieren zu können, wurde das EEG im Juli 2004 zusätzlich novelliert. Die im EEG festgelegte Förderung der Biogasproduktion bewirkte in Deutschland eine Hochkonjunktur im Bau von Biogasanlagen. Biogas als regenerativer Energieträger besteht im Wesentlichen aus Methan und Kohlendioxid und entsteht durch anaerobe Vergärung organischer Stoffe. Bereits im Jahr 2003 gab es ca. 2.150 landwirtschaftliche Biogasanlagen (geschätzt von FNR 2006). Bei über 93 % dieser Anlagen wurde die Kovergärung von Gülle und energiereichem Kosubstrat betrieben, wobei als Grundsubstrat überwiegend Rindergülle und nur halb so häufig Schweinegülle zum Einsatz kam (WEILAND 2003C). Die derzeit fast 4.000 landwirtschaftlichen Biogasanlagen (geschätzt von EDER & SCHULZ 2006) setzen als Kosubstrat überwiegend Energiepflanzen ein, da der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen (NawaRos) durch den im novellierten EEG gutgeschriebenen Energiepflanzenbonus besonders unterstützt wird. Die Bandbreite der möglichen Energiepflanzen ist groß. Am häufigsten werden jedoch Mais, Futterrüben, Getreideganzpflanzen und Gräser genannt, da diese hohe Massenerträge erzielen, auf Stilllegungsflächen angebaut werden dürfen und haltbar gemacht werden können. Mit Silomais hat man bereits positive Erfahrungen gesammelt. Für andere als Energiepflanzen geeignete NawaRos liegen bisher sehr wenige Erkenntnisse an Einzelanlagen und aus Laboruntersuchungen vor. Auch sind die für Futterrübenvergärung prognostizierten hohen Erträge bisher noch nicht nachgewiesen worden (RILLING 2001).

Neben dieser Kovergärung wird besonders von viehlosen Betrieben zunehmend die alleinige Vergärung von Energiepflanzen ohne Gülle als sogenannte Monovergärung betrieben. Diese bewirkt deutlich höhere Biogasraten, geht jedoch mit einer empfindlicheren Prozessstabilität einher. Obwohl bei diesem Verfahren noch nicht alle Probleme gelöst sind, gibt es jedoch ein enormes Interesse daran und eine beachtliche Zahl an neu in Betrieb genommener Monovergärungs-Anlagen (FNR 2006). Ausser dem Substratinput hat aber auch die Prozesstemperatur einen Einfluss auf den Substratabbau und die Prozessstabilität. In der Praxis ist bei der Biogasgewinnung aus NawaRos und Gülle in der Regel noch die mesophile Vergärung bei 30-45°C anzutreffen. Erfahrungsberichte bestätigen aber, dass auch die thermophile Vergärung bei 55-65°C ein geeignetes

Verfahren ist, um hohe Biogasausbeuten zu erzielen (ANZER ET AL. 2003). Die Vor- und Nachteile beider Temperaturstufen müssen noch spezifiziert werden.

Literaturangaben zu Biogas- und Methanausbeuten aus Gülle und NawaRos weisen große Schwankungsbreiten auf und sind oft aufgrund unterschiedlicher Bezugsgrößen, Normierungen, Verfahren oder Prozesstemperaturen nicht miteinander vergleichbar (OECHSNER 2000, WEILAND 2000). Forschungsbedarf besteht insbesondere in der Belastbarkeit solcher Anlagen mit organischer Substanz und in der Früherkennung kritischer Belastungszustände. Die tägliche Belastung des Reaktorvolumens mit organischer Trockensubstanz (oTS) wird ausgedrückt als oTS-Raumbelastung und ist ein wichtiger Prozessparameter für die Steuerung von Biogasanlagen. Die mittlere Verweilzeit des Substrates im vollständig durchmischten Reaktor hängt direkt von der Zulaufkonzentration an oTS und der Raumbelastung ab.

Die Erkenntnisse über Eigenschaften, Verhalten und Biogas-Ertragspotential unterschiedlicher Substrate und Substratmischungen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen sind bisher eher gering, und systematische Untersuchungen in diesem Bereich fehlen (SCHATTNER & GRONAUER 2000). Für die Güllevergärung sind eine Vielzahl an kinetischen Modellen entwickelt worden. In der Regel sind diese aber zu komplex, um Aussagen über den optimalen Betrieb einer Biogasanlage und die in der Praxis erzielbare Methanausbeute zu ermitteln. Besonders für die Vergärung von NawaRos in Monovergärung und im Gemisch mit Gülle fehlen belastbare Daten.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein kurzer Überblick über den Stand der Technik bei der Vergärung von NawaRos und Gülle sowie über kinetische Modelle zur Biogasproduktion geschaffen werden. Um den Einfluss der oTS-Raumbelastung auf die Biogasausbeute von NawaRos und Gülle zu ermitteln, wird ein einfaches mathematisches Modell hergeleitet. Ergebnisse aus Langzeitversuchen dienen der Bereitstellung von Parametern, mit deren Hilfe sich die prozess- und substratabhängige Biogasausbeute in Abhängigkeit von der Raumbelastung berechnen lässt.

Am Beispiel von Maissilage, Rübensilage und Roggen-Ganzpflanzensilage als Mono- und Kosubstrat sowie Rinder- und Schweinegülle als Grundsubstrat werden Ergebnisse aus diskontinuierlichen Batch-Tests und kontinuierlichen Langzeitversuchen vorgestellt. Batch-Tests dienen der einfachen und schnellen Ermittlung der möglichen Biogasausbeute aus den zu untersuchenden Substraten. Mit Hilfe von kontinuierlichen Versuchen können hingegen Kenntnisse über die Kinetik der Biogasbildung aus NawaRos und

Gülle unter praxisrelevanten Prozessbedingungen gewonnen werden. Die kontinuierlichen Belastungssteigerungsversuche werden bis zur Grenzbelastung durchgeführt, um die optimale Belastung des Biogasreaktors mit NawaRos zu ermitteln. Dabei werden die in der Praxis üblichen stoßweisen Dosierungen simuliert. Die NawaRos kommen jeweils als Monosubstrat und als Kosubstrat mit der jeweiligen Gülle in einem oTS-Massenverhältnis von 1:2 bzw. 2:1 zum Einsatz. Als Kontrollen dienen die alleinige Vergärung der Rinder- und Schweinegülle. Weiter wird der Einfluss der Temperatur auf die Abbaugeschwindigkeit der organischen Substanz ermittelt, indem die Langzeitversuche jeweils bei 35°C und 55°C durchgeführt werden. Neben den Biogas- und Methan- ausbeuten werden auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Reaktorabläufe in Abhängigkeit von Substratinput, Prozesstemperatur und Reaktorbelastung beleuchtet. Damit können verfahrenstechnische und düngerelevante Aussagen abgeleitet werden.

Für den nicht deutlich gehemmten Bereich lässt sich ein mathematisches Modell herleiten, das den Zusammenhang zwischen Biogasausbeute und Raumbelastung unter Berücksichtigung der maximal möglichen Biogasausbeute, der Zulaufkonzentration, der Dichte des Biogases bzw. des Ablaufes sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufzeigt. Für den gehemmten Bereich kann dieses Modell um eine empirisch ermittelte Hemmfunktion erweitert werden. Die Versuchsergebnisse sollen die Gültigkeit des Modells belegen und Parameter bestimmen, mit deren Hilfe sich z.B. rechnerische Abschätzungen der Ablaufkonzentration sowie des Restgaspotentials für den jeweiligen Prozesszustand sowie ökonomische Betrachtungen zur Optimierung anstellen lassen.

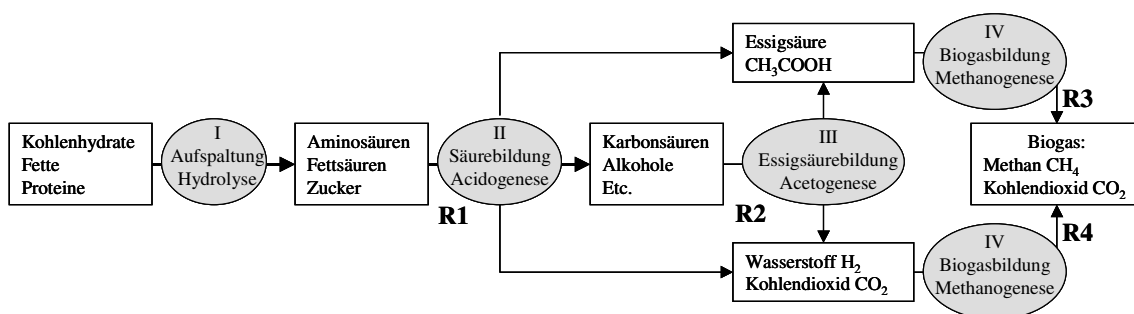
Das erarbeitete kinetische Modell und die ermittelten Daten zur Biogasproduktion aus NawaRos und Gülle sollen also als Richtlinien bzw. als Betriebsparameter für eine stabile Prozessführung mit hoher energetischer Effizienz dienen. Weitergehende theoretische Betrachtungen dienen der Optimierung der Biogasproduktion.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Grundlagen der Biogasproduktion

#### 2.1.1 Gärprozesse

Der anaerobe Abbau von organischer Substanz zu Biogas erfolgt im Wesentlichen in vier Stufen durch die Beteiligung unterschiedlicher, in Wechselbeziehung stehender Mikroorganismen (Abb. 1). Dabei handelt es sich um hydrolytische, acidogene (fermentative) und acetogene Bakterien sowie methanogene Archaea. Als erster Schritt werden bei der Hydrolyse Makromoleküle in ihre Spaltprodukte zerlegt. In der darauf folgenden Acidogenese werden diese zu reduzierten Verbindungen wie Karbonsäuren, Alkohole und Gase fermentiert (R1). Um diese zu Biogas vergären zu können, werden in der dritten Stufe durch acetogene Bakterien die Vorstufen Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff gebildet (R2). Die Methanogenese als letzte Prozessstufe kann über zwei Reaktionswege erfolgen. Etwa 70 % der methanbildenden Mikroorganismen sind acetogenotroph und verwerten Essigsäure (R3) und 30 % sind hydrogenotroph und verwerten Wasserstoff und Kohlendioxid (R4) zu Biogas (LINKE ET AL. 2003).



**Abb. 1: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus (nach SCHATTAUER & WEILAND 2004B)**

Für den Einfachzucker Glucose lässt sich der Abbau zu Biogas über die Reaktionswege R1 bis R4 stöchiometrisch in einfacher Form darstellen (Tab. 1). Im ersten Reaktionsschritt bilden sich aus drei Mol Glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) ein Mol Buttersäure, je zwei Mol Propionsäure und Essigsäure sowie je vier Mol Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ). Dies entspricht einem Massenverhältnis von 2,8 % Buttersäure, 5,3 % Propionsäure, 62 % Essigsäure sowie 30 %  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  (DENAC ET AL. 1988). Nach weiterem Abbau dieser Zwischenprodukte resultieren aus 3 Mol Glucose je 9 Mol Methan ( $\text{CH}_4$ ) und  $\text{CO}_2$ , es entsteht also ein Biogas mit einem Volumenanteil von 50 %  $\text{CH}_4$  und 50 %  $\text{CO}_2$ .

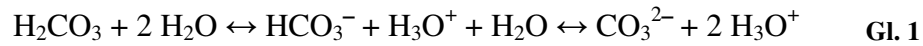
Stöchiometrische Betrachtungen weiterer Stoffgruppen ergeben andere Molanteile, so dass z.B. aus einem Mol des Fetts Palmitin ( $C_{16}H_{32}O_2$ ) 4,5 Mol  $CO_2$  und 11,5 Mol  $CH_4$  entstehen. Der Methangehalt im Biogas beträgt in diesem Fall 72 %. Entsprechend der stofflichen Zusammensetzung des Gärsubstrates kann der Methangehalt im Biogas stöchiometrisch zwischen 50 und 75 % liegen (SCHATTAUER & WEILAND 2004B).

**Tab. 1: Stöchiometrie des anaeroben Abbaus von Glucose (nach DENAC ET AL. 1988)**

R1	$C_6H_{12}O_6$	$\rightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + 2 CO_2 + 2 H_2$
	$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2$	$\rightarrow 2 CH_3CH_2COOH + 2 H_2O$
	$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O$	$\rightarrow 2 CH_3COOH + 4 H_2 + 2 CO_2$
R2	$CH_3(CH_2)_2COOH + 2 H_2O$	$\rightarrow 2 CH_3COOH + 2 H_2$
	$CH_3CH_2COOH + 2 H_2O$	$\rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3 H_2$
R3	$CH_3COOH$	$\rightarrow CH_4 + CO_2$
R4	$4 H_2 + CO_2$	$\rightarrow CH_4 + 2 H_2O$

Im Gesamtprozess ist die Acetogenese der geschwindigkeitsbestimmende Faktor, da die acetogenen Bakterien mehrere Tage benötigen, um durch den Stoffabbau ihre Körpermasse zu verdoppeln. Diese sogenannte Generationszeit beträgt bei den hydrolytischen Bakterien hingegen nur 20 Minuten bis 10 Stunden. Zwischen diesen unterschiedlich schnell verlaufenden Abbauphasen sollte sich ein Fließgleichgewicht der Stoffkonzentrationen einstellen, das zusätzlich durch die Abbaubarkeit der Substrate beeinflusst wird (EDER & SCHULZ 2006). Bei festen Substraten kann es wegen unlöslicher Polymere zum Beispiel dazu kommen, dass die Hydrolyse geschwindigkeitsbestimmend wird (WEILAND 2001). Daher werden derzeit besonders für die NawaRo-Vergärung neue Verfahren entwickelt, um die Hydrolyse zu optimieren (LINKE ET AL. 2006).

Der Verlauf des Gärprozesses hängt von der Bewahrung der Lebensbedingungen für die Mikroorganismen, den eingesetzten Substraten und der Prozessführung ab, die sich jeweils beeinflussen. Günstige Lebensbedingungen für die Mikroorganismen sind z.B. ein feuchtes Milieu, Luft- und Lichtabschluss, gleichmäßige und dem entsprechenden Stamm angepasste Temperatur sowie optimaler pH-Wert. Dieser liegt für die Hydrolyse und Acidogenese zwischen 5,2 und 6,3 und für die Acetogenese und Methanogenese zwischen 6,7 und 7,5 (WEILAND 2001). Werden die Prozessstufen räumlich nicht getrennt, so sollte der Gesamtprozess im neutralen Bereich ablaufen, da die essigsäure- und methanbildenden Mikroorganismen deutlich empfindlicher auf einen nicht optimalen pH-Wert reagieren. Bei der Vergärung von Gülle sorgt deren hohes Puffervermögen dafür, dass  $H_3O^+$  oder  $OH^-$  Ionen abgefangen und neutralisiert werden. Im Wesentlichen sorgen dafür der Carbonat- (Gl. 1) und Ammoniakpuffer (Gl. 2).



Auch an die Temperatur werden von den jeweiligen Mikroorganismen unterschiedliche Milieuanforderungen gestellt. Für die hydrolytischen und acidogenen Bakterien liegt das Optimum bei 25-35°C. Bei den methanbildenden Mikroorganismen unterscheidet man zwischen psychophilen, mesophilen und thermophilen Archaea. Ihre Temperatur-optima liegen dementsprechend bei 20°C, 32-42°C und 50-58°C (WEILAND 2001).

Für einwandfreie Prozessbedingungen ist bei der Auswahl des Substrats auf gute Qualität, ausgewogene Nährstoffversorgung und Substratzusammensetzung, geringe Schwankungen sowie Vermeidung von Hemm- und Störstoffen zu achten. Letztere können z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, Bakterizide, Insektizide, Lösungsmittel, Schwermetalle, Futteradditive, Antibiotika oder Stalldesinfektionsmittel sein (LINKE ET AL. 2003). Um eine hohe Biogasproduktion zu erreichen, sollte die Zufuhr gleichmäßig und bei optimaler Faulraumbelastung mit guter Durchmischung erfolgen. Überblicke über Einflussgrößen auf die Biomethanisierung geben einen Eindruck über die vielfältigen Möglichkeiten zur Verbesserung der Biogasproduktion (YADVIKA ET AL. 2004). So hängt z.B. der Methanertrag aus Energiemais von Sorte, Saat- und Schnitzeitpunkt ab (HEIERMANN ET AL. 2002, NEUMANN 2005, SCHUMACHER ET AL. 2006).

### 2.1.2 Verfahren und Anlagen zur Biogasproduktion

Zur Vergärung von Gülle als alleiniges Substrat und in Kovergärung mit landwirtschaftlichen Energiepflanzen sowie zur güllefreien Monovergärung haben sich verschiedene Verfahrensmöglichkeiten etabliert (Tab. 2). In der Praxis ist bei der Biogasgewinnung aus NawaRos und Gülle in der Regel noch die mesophile Vergärung anzutreffen, da sie eine bessere Prozessstabilität und einen hohen Netto-Energieertrag ermöglicht (WEILAND 2000). Erfahrungsberichte bestätigen aber, dass auch die thermophile Vergärung ein geeignetes Verfahren ist, um möglichst hohe Biogasausbeuten zu erzielen (ANZER ET AL. 2003). Ergebnisse eines Biogas-Messprogramms belegen, dass 95 % der 61 untersuchten Anlagen in Deutschland mesophil zwischen 37°C und 43°C betrieben werden (BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 2005).



**Tab. 2: Einteilung der Verfahren zur Biogasерzeugung (nach SCHATTAUER & WEILAND 2004B)**

Substrateinsatz	Prozess-temperatur	Anzahl Prozessstufen	Art der Beschickung	Trockensubstanz Fermenterinhalt	Reaktor-Bauart
Güllevergärung	psychrophil	einstufig	diskontinuierlich	Flüssigvergärung	stehend
Kovergärung	mesophil	zweistufig	quasikontinuierlich	Trockenvergärung	liegend
Monovergärung	thermophil	mehrstufig	kontinuierlich		

Bei einstufigen Verfahren verlaufen die verschiedenen Abbaureaktionen in einem Reaktor. Bei zwei- und mehrstufigen Reaktoren werden die Phasen räumlich getrennt, um jeweils optimale Prozessbedingungen für die unterschiedlichen Mikroorganismen zu gewährleisten. Bei einstufigen Verfahren kann die Betriebsweise diskontinuierlich erfolgen (Batch-Vergärung), wobei der Reaktor einmalig befüllt und entleert wird. Der Vorteil ist, dass kostengünstige Reaktoren eingesetzt werden können und verfahrenstechnische Probleme bei der Beschickung und Entleerung des Reaktors entfallen (BASERGA & EGGER 1997). Im Labor sind Batch-Tests zudem hilfreich als schnelle und preiswerte Methode, um Vergleiche zu Biogasraten und -potentialen verschiedener Substrate aufstellen zu können (BADGER ET AL. 1979). Bei der kontinuierlichen und quasikontinuierlichen Vergärung erfolgt hingegen eine ständige bzw. chargenweise Beschickung des Fermenters. Der Vorteil hierbei ist, dass die Gasproduktion keinen verfahrenstechnischen Schwankungen unterworfen ist und die Beschickung automatisiert erfolgen kann. Die Vergärung eines kontinuierlichen Zulaufs erfolgt in einer Speicheranlage, wo der Biogasreaktor gleichzeitig als Lagerbehälter dient, oder einer Durchfluss- bzw. Durchfluss-Speicheranlage, bei welcher der Gärrückstand in einem offenen bzw. gasdichten Lager gesammelt wird. Ein Durchflussreaktor kann liegend oder stehend gebaut werden, wobei liegende Reaktoren meist aus technisch-wirtschaftlichen Gründen nur bis zu einer Reaktorgröße von ca. 200-300 m<sup>3</sup> eingesetzt werden (WEILAND 2000).

In Deutschland ist vermutlich so wie in Österreich das am häufigsten eingesetzte Biogasanlagensystem das Speicherdurchflusssystem im einstufigen Prozess mit Kovergärung bei mesophilen Bedingungen (PUCHAS 2006). Dabei umfasst eine landwirtschaftliche Biogasanlage neben dem Biogasreaktor in der Regel die Bereiche der Substratbereitstellung und -vorbehandlung, der Gasspeicherung, -aufbereitung und -verwertung, der Wärmenutzung sowie der Lagerung und Ausbringung der Gärrückstände (Abb. 2).

Bei der Flüssigvergärung wird der pumpfähige Reaktorinhalt im Prozess mit vollständiger Durchmischung, im Pfropfenstromverfahren (WEILAND 2003C) oder in Sonderverfahren wie im Doppelkammer-Fermenter vergoren (SCHOLWIN ET AL. 2004B).

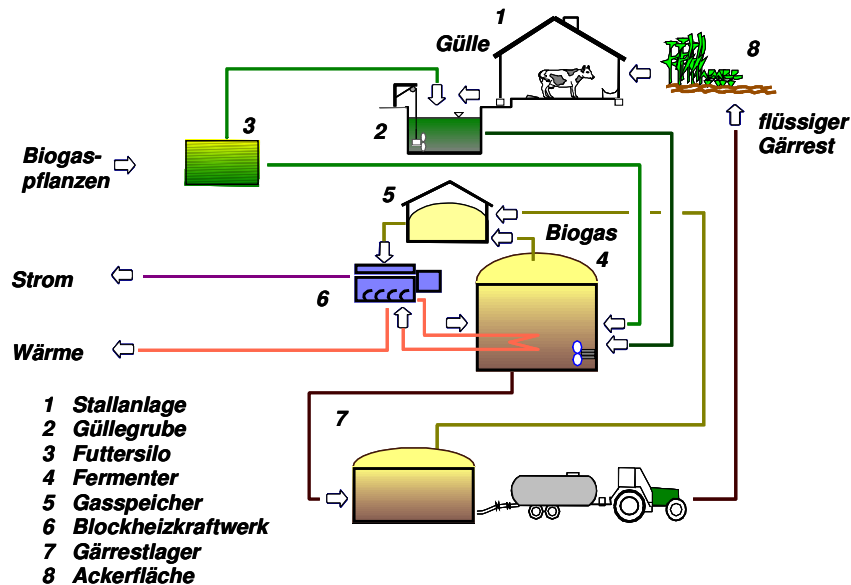


Abb. 2: Schema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit Kofermentation (nach LINKE ET AL. 2003)

Im Gegensatz zur Flüssigvergärung werden die Feststoffe bei der Trockenvergärung nicht mit einer flüssigen Phase aufgeschlämmt. So wird z.B. beim DRANCO-Verfahren das Frischmaterial von oben in einen stehenden Zylinder gegeben und der Gärrest auf der Unterseite mit einer Förderschnecke ausgetragen. Weitere Prozesse sind das KOMPOGAS-, VALORGA-, ATF- und ANACOM-Verfahren, bei denen jeweils zylindrische Gärbehälter zum Einsatz kommen (BASERGA & EGGER 1997). Desweiteren können Container-, Boxen-, Folienschlauch-, Wannen-, Tunnel- und Pfropfenstrom-Fermenter genutzt werden (SCHOLWIN ET AL. 2004B). Viele der genannten Anlagen kamen bereits in der Praxis zum Einsatz (BOUALLAGUI ET AL. 2005, KAUSCH & FISCHER 2006, LINKE ET AL. 2006, SCHÄFER ET AL. 2005). Eine Kombination aus Flüssig- und Trockenvergärung ist ebenfalls als Trocken-Nass-Simultan-Vergärung möglich und befindet sich derzeit in Erprobung (LINKE ET AL. 2006).

### 2.1.3 Nutzung des Biogases und der Gärrückstände

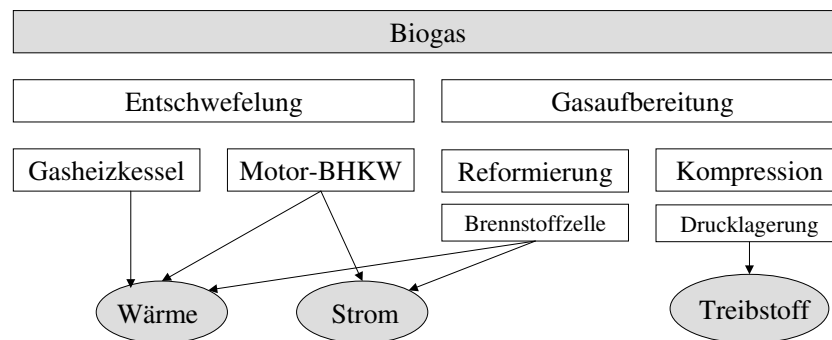
#### Biogas

Für die Qualität des Biogases ist die Zusammensetzung an Methan, Kohlendioxid und Spurengasen von Bedeutung (Tab. 3). Sie kann stark schwanken und hängt im Wesentlichen vom eingesetzten Substrat und nur geringfügig von der Prozessführung ab.

**Tab. 3: Zusammensetzung von Biogas (nach WEILAND 2000)**

Gaskomponente	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S
Vol.-%	50-75	25-50	1-10	0-5	0-2	0-1	0-1	0-0,6

Biogas kann für die Erzeugung von Wärme, Strom und als Treibstoff genutzt werden (Abb. 3). Je nach Verwertung werden bestimmte Schritte zur Gasaufbereitung und Gasbehandlung wie z.B. die Entwässerung, chemische und biologische Entschwefelung sowie Reinigung und Gasverdichtung erforderlich. Bei dem Einsatz von Biogas in Brennstoffzellen und der Nutzung als Kraftstoff ist z.B. eine sehr gründliche Gasreinigung und Methananreicherung notwendig. Die Entwässerung erfolgt in der Regel mittels Kondensatfalle oder speziellem Gastrockner. Die Entschwefelung erfolgt bei ca. 90 % der im Biogas-Messprogramm bewerteten Anlagen biologisch, intern durch Lufteinblasung oder extern in einem Rieselturm (BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 2005).



**Abb. 3: Verwendungsmöglichkeiten von Biogas (nach WEILAND 2000)**

Eine direkte Verbrennung des Biogases in Gasheizkesseln zur Wärmebereitstellung hat in Deutschland an Bedeutung verloren (SCHOLWIN ET AL. 2004A). Hingegen wird seit Oktober 2006 erstmals in Deutschland Biogas in aufbereiteter Form in das Erdgasnetz eingespeist. In Schweden und in der Schweiz hat sich Biogas zudem als handelsüblicher Treibstoff etabliert (INSTITUT FÜR ENERGETIK UND UMWELT GMBH 2006). Bei der Erzeugung von Treibstoff aus Biogas ist bei ertragreichem Silomais ein Energieertrag von 6.600 l Dieseläquivalent je ha möglich (PUCHAS 2006).

Die Erzeugung von Wärme und Strom aus Biogas erfolgt über die Kraft-Wärme-Kopplung. Dazu werden Blockheizkraftwerke (BHKW) mit Verbrennungsmotoren wie Gas-Ottomotoren und Zündstrahlmotoren, Stirlingmotoren, Mikrogasturbinen und Brennstoffzellen eingesetzt. Bei der Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung wird die gewonnene Wärme durch das sogenannte Sorptionsverfahren in Kälte umgewandelt.

Erläuterungen zu den einzelnen Verfahren können den einschlägigen Sammelwerken (BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 2005, PLÖCHL 2003, WEILAND 2000) sowie einer Studie über die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz (INSTITUT FÜR ENERGETIK UND UMWELT GMBH 2006) entnommen werden.

### **Gärrückstände**

Die bei der Biogasproduktion anfallenden Gärrückstände werden in erster Linie als Düngemittel eingesetzt. Dem Fachverband Biogas e.V. zufolge werden „durch die Vergärung von Gülle und Biomasse die darin enthaltenen Nährstoffe wie organischer N und P mineralisiert und somit für die Pflanzen direkt nutzbar gemacht. Der Trockensubstanzgehalt im Gärrest liegt um bis zu 80 % niedriger als vor der Gärung, wodurch er sich besser ausbringen lässt und schneller in den Boden eindringt. Außerdem ist der Gärrest weniger aggressiv. Gärrest aus Biogasanlagen verbessert auch die Pflanzengesundheit, da pathogene Keime im Verwertungsprozess der Biomasse abgetötet werden und Unkrautsamen ihre Keimfähigkeit verlieren“ (FACHVERBAND BIOGAS E.V. 2005). Zudem erfolgt bei der Gülle eine deutliche Geruchsminimierung durch die Vergärung (JÄKEL ET AL. 2002). Bei der Ausbringung des Gärrestes auf landwirtschaftlichen Flächen besteht jedoch eine Einschränkung bezüglich der maximal zulässigen Nährstofffrachten. Bei den NawaRo-Biogasanlagen ist in der Regel der Stickstoff der limitierende Faktor (PUCHAS 2006). Bei der Vergärung von Gülle erhöht sich der Anteil des schnell wirksamen Ammonium-Stickstoffs auf bis zu 75 % des Gesamt-N-Gehaltes (ASMUS ET AL. 1988). Um die Nährstoffe in eine nutzbringende Verwertungsform zu überführen, haben sich verschiedene Gärrestaufbereitungsverfahren wie die Separierung in feste und flüssige Fraktionen sowie die Membrantechnik und Eindampftechnik zur Aufkonzentrierung der Nährstoffe etabliert (DÖHLER & SCHLIEBNER 2006). Nach einer Aufbereitung kann der Gärrest auch für die Kompostierung oder Verbrennung eingesetzt werden.

## **2.2 Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen**

### **2.2.1 Vergärung von NawaRos und Gülle**

Für die Biogaserzeugung sind „sämtliche biogene Roh- und Reststoffe geeignet, die anaerob weitgehend abbaubar sind und Hemm- bzw. Schadstoffe in so geringer Konzentration enthalten, dass weder der Gärprozess noch die nachfolgende landwirtschaftliche Verwertung des Gärrückstandes nachteilig beeinflusst werden“ (WEILAND 2000). Es können jedoch Schwierigkeiten entstehen, wenn Stoffe schwer mit Wasser mischbar, sehr heterogen sind oder einen sehr hohen Anteil an Zellulose und Lignin enthalten (JÄKEL 2000). Im 20. Jahrhundert bestand die herkömmliche Art der Biogasgewinnung im Wesentlichen aus der Vergärung von Gülle und Flüssigmist. Erst im Laufe der Zeit erkannte man die Vorteile der Mitvergärung von organischen Reststoffen als Kosubstrat. Seit dem Inkrafttreten der Bioabfallverordnung im September 1998 gibt es eine rechtliche Absicherung der Kovergärung organischer Abfallstoffe in Biogasanlagen (OECHSNER 2000). Diese und weitere Förderprogramme wie die Einführung des EEG im April 2000 und dessen Novellierung im Juli 2004 führten dazu, dass seit Anfang dieses Jahrhunderts zur Güllevergärung zunehmend mehr gasertragssteigernde Kosubstrate in Biogasanlagen eingesetzt werden.

Bereits im Jahr 2003 wurden über 93 % der landwirtschaftlichen Biogasanlagen als Kofermentationsanlagen betrieben, wobei als Grundsubstrat überwiegend Rindergülle und nur halb so häufig Schweinegülle zum Einsatz kam. Als Kosubstrate wurden die NawaRos am häufigsten eingesetzt und an deren Spitze Silomais mit einer relativen Häufigkeit von über 60 % (WEILAND 2003C). Bei den im Biogas-Messprogramm untersuchten Biogasanlagen werden in 75 % der Fälle u.a. Rindergülle und bei 39 % u.a. Schweinegülle als Grundsubstrat eingesetzt und in 82 % der Anlagen Silomais als mindestens eines der Kosubstrate (BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 2005). In der Literatur finden sich ausführliche Übersichten zu für die Kofermentation geeigneten Reststoffen (GREPMEIER ET AL. 2000A) sowie auf Stilllegungsflächen anbaubaren Energiepflanzen (MATTHIAS 2000).

Der Einsatz von Kosubstraten wie z.B. Reststoffen aus der Industrie unterliegt teilweise zahlreichen Vorschriften. Nachwachsende Rohstoffe können hingegen problemlos vergoren werden und werden bei alleinigem Einsatz nach dem EEG sogar zusätzlich vergütet. Aus diesem Grunde werden zunehmend mehr NawaRos eigens für die Biogasgewinnung angebaut. Diese Energiepflanzen haben den Vorteil, dass sie auf

Stilllegungsflächen angebaut werden dürfen, hygienisch unbedenklich sind und der Nährstoffkreislauf geschlossen wird (MATTHIAS 2000). Auf der zehnten Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V. wurden für die Verwertung in Biogasanlagen als meist diskutierte Energiepflanzen Mais, Futterrüben und Gräser genannt, da diese hohe Massenerträge erzielen und haltbar gemacht werden können (RILLING 2001). Silomais hat den Vorteil, dass die Ernte- und Lagertechnik bekannt und etabliert sind. Bei der Vergärung von Futterrüben ist hingegen eine spezielle Aufbereitung und Lagerung erforderlich: Rüben werden in der Regel nach der Ernte zerkleinert und der Rübenbrei in Lagerbehältern siliert und gespeichert (RILLING 2001). Trotz der speziellen Behandlung sind Futterrüben für die Biogasproduktion von besonderem Interesse, da sie hohe Massenerträge je Hektar bringen und die Handhabung der Silage im Biogasprozess einfach ist (ABDEL-HADI ET AL. 2002, WEILAND 2003B). Darüber hinaus weisen Futterrüben von allen Futterpflanzen die höchsten Energiegehalte auf (SCHERER ET AL. 2003). Aber auch andere Energiepflanzen, die mit geringem Aufwand ganzjährig lagerfähig gemacht werden können, wie Getreide in Form von Ganzpflanzensilage (GPS), eignen sich gut als Substrat für Biogasanlagen. Dabei hat der Roggen den Vorteil, dass er nur geringe Ansprüche an Boden und Klima stellt und damit auch auf leichten Böden und in kühleren Regionen angebaut werden kann (SCHATTAUER & WEILAND 2004A). Beim Roggen als Getreidekorn ist der Aufwand für Technik, Arbeit und Prozessenergie im Biogasprozess gegenüber dem Silomais verhältnismäßig gering (SEDLMEIER & MACIEJCZYK 2003).

Ein wichtiges Kriterium für die Wahl, welches Substrat der Landwirt in seiner Biogasanlage einsetzen sollte, ist die pro Hektar erzielbare Methanmenge (AMON ET AL. 2006B). Daher eignen sich für die Biogasproduktion ertragreiche Silomaissorten mit später Abreife und damit langer Ausnutzung der Vegetationszeit am besten, wohingegen extensiv gedüngte Maissorten und extensiv produzierte Rüben geringere Methanproduktionen je Hektar aufweisen (OECHSNER & LEMMER 2003). Versuchsergebnisse ergaben für ertragreiche Silomaissorten mit später Abreife eine Methanproduktion von  $10.000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  (OECHSNER & LEMMER 2003). Damit hat Mais als C4-Pflanze von den in Deutschland heimischen Kulturpflanzen das höchste Methan-Ertragspotential (AMON ET AL. 2006A).

Teilweise herrscht die Meinung, dass eine Mischung aus Gülle und Grüngut, die einer Biogasanlage zugeführt wird, einen TS-Gehalt von 10-12 % nicht überschreiten sollte, damit das Gärsubstrat im Fermenter pump- und rührfähig bleibt (LEMMER & OECHSNER

2001A). Dies steht im Widerspruch zu der Tendenz, dass zunehmend Monovergärung betrieben wird. In diesem Fall werden Energiepflanzen oder organische Reststoffe ohne Zugabe von Gülle vergoren. Grüngut und Silagen haben aber in der Regel deutlich höhere TS-Gehalte als 10-12 %. Laut Jahresbericht 2004/2005 der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) gilt bei der güllefreien Nassvergärung vor allem der Einsatz nachwachsender Rohstoffe als vielversprechend, da bei dieser Variante auch Landwirte ohne Tierhaltung von der Biogaserzeugung profitieren können. Bei diesem Verfahren seien zwar noch nicht alle Probleme gelöst, es gebe jedoch ein enormes Interesse daran und eine beachtliche Zahl an neu in Betrieb genommener Monovergärungs-Anlagen (FNR 2006). Einige Beispiele sind die Biogasanlagen in Obernjesa<sup>1</sup> und Schornbusch<sup>2</sup> (FISCHER & KRIEG 2005) und andere Referenzobjekte der *Krieg & Fischer Ingenieure GmbH*<sup>3</sup>. Die großtechnische Biogasanlage der *Schornbuscher Biogas GmbH & Co. KG* wurde im November 2004 eingeweiht und vergärt ausschließlich nachwachsende Rohstoffe (FNR 2006). Ebenso werden in den Biogasanlagen in Dolgelin nur Roggen-Ganzpflanzensilage (SCHNELL 2003) und in Beddorf nur Maissilage (RUGEN 2005) eingesetzt. Die Firma *Schmack Biogas AG*<sup>4</sup> erzielt mit dem Pfropfenstromfermenter EUCO<sup>®</sup> speziell für die Monovergärung von NawaRos ebenfalls sehr gute Ergebnisse.

Diese Beispiele bestätigen, dass eine stabile Stromerzeugung auch bei der Nassvergärung allein auf der Basis von NawaRos möglich ist. Auch die Pumpfähigkeit bleibt gewährleistet, da beim anaeroben Abbau etwa 80 bis 90 % der organischen Substanz als Biogas in die Gasphase entweichen und die in den Silagen enthaltene Flüssigkeit weitgehend im Gärrest verbleibt (LINKE & MÄHNERT 2005A).

Neben diesen Praxiserfahrungen wurden erfolgreiche Versuche zur Monovergärung im Labormaßstab zum Beispiel mit Roggenschrot und Rübensilage (LINKE 2003A), Kartoffeln, Gras- und Maissilage (WESOLOWSKI ET AL. 2004), Futterrüben (SCHERER ET AL. 2003), sowie Futter- und Zuckerrüben (HASSAN 2003) durchgeführt. Im Labor (ADOLPH ET AL. 2004B) und unter Praxisbedingungen (ADOLPH ET AL. 2004A) konnte nachgewiesen werden, dass auch mit Speiseresten Monovergärungen technisch problemlos realisierbar sind.

---

<sup>1</sup> <http://www.bioenergiehof.de>

<sup>2</sup> <http://www.kriegfischer.de/factsheets/155%20Schornbusch%20deutsch%20040116.pdf>

<sup>3</sup> [http://www.kriegfischer.de/reference\\_projects\\_d.php3](http://www.kriegfischer.de/reference_projects_d.php3)

<sup>4</sup> <http://www.schmack-biogas.com>

Erfahrungen mit Praxisanlagen in Österreich haben jedoch trotz der höheren Biogasausbeuten aus Energiepflanzen gegenüber Wirtschaftsdüngern ergeben, dass Biogasanlagen, die beide Substratgruppen gemeinsam vergären, die höchsten Methanbildungsraten aufweisen (HOPFNER-SIXT ET AL. 2006).

### 2.2.2 Biogas- und Methanausbeuten

In der Literatur beziehen sich die Gasausbeuten aus vergärbaren Substraten in der Regel auf das insgesamt produzierte Biogas oder auf das im Biogas enthaltene Methan. Man unterscheidet also zwischen Biogas- und Methanausbeute in  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oder  $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ .

Übersichten von Gasausbeuten aus unterschiedlichen Substraten stellen meist Biogasausbeuten dar. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass die Methangehalte im Biogas je nach Substrat variieren und deshalb ein solcher Vergleich nur mit Methanausbeuten angestellt werden sollte (ANONYMUS 2006B).

Seltener als die Ausbeute wird die in einer Biogas- oder Versuchsanlage bestehende Biogas- oder Methanrate in  $\text{m}^3$  Biogas pro  $\text{m}^3$  Fermentervolumen und Tag angegeben. Dies ist überwiegend nur dann der Fall, wenn nicht die Eignung bestimmter Substrate beschrieben werden soll, sondern die Produktivität der Anlage im Zeitverlauf (z.B. AHRING ET AL. 1995, BASERGA 1998, HOPFNER-SIXT ET AL. 2006).

Generell weisen Literaturangaben zur Biogasproduktion eine große Schwankungsbreite auf, was einen Vergleich dieser Angaben nur bedingt möglich macht. Spezifische Gasausbeuten, die in Exaktversuchen im Labor erzielt worden sind, lassen sich z.B. nicht in der Praxis erzielen (MATTHIAS 2002). Bei dem Zugriff auf Literaturdaten besteht auch das Problem, dass in Praxis und Theorie sehr unterschiedliche Bezugsgrößen für den Ertrag an Biogas oder Methan herangezogen werden. Außerdem ist selten ersichtlich, auf welchem Weg und mit welcher Art von Versuchsaufbau die entsprechenden Daten ermittelt wurden (SCHATTNER & GRONAUER 2000). Unabhängig vom Verfahren hängt die Biogasausbeute zudem von der Prozesstemperatur, der Reaktorkonzentration, der Substratvorbehandlung, bei Güllevergärung von der Viehhaltung und -fütterung und bei Energiepflanzen vom Reifegrad ab (BADGER ET AL. 1979). Darüber hinaus ist die Normierung von großer Bedeutung, da das Volumen des Biogases von der Temperatur, dem Luftdruck und dem Dampfdruck des Wassers abhängig ist. Im Folgenden seien diese und weitere Probleme einheitlicher Literaturangaben spezifiziert.



### Bezugsgröße

Für die Biogas- und Methanausbeute gibt es in der Literatur keine einheitliche Bezugsgröße. Häufig anzutreffende Bezugsgrößen sind die Frischmasse FM und die organische Trockensubstanz oTS. Dabei sind Angaben auf der Basis FM in der Regel in der Praxis anzutreffen (z.B. BASERGA 1998, MATTHIAS 2002, RILLING 2001, WEILAND 2000). Die oTS wird als Bezugsgröße hingegen häufig in wissenschaftlichen Publikationen gewählt (vgl. z.B. Tab. 4 für Batch-Versuche sowie für kontinuierliche Versuche ABDEL-HADI ET AL. 2002, ADOLPH ET AL. 2004B, GRONAUER ET AL. 2004, HELFFRICH & OECHSNER 2003, LINKE 2003B, OECHSNER & LEMMER 2002, SCHERER ET AL. 2003, SCHUMACHER ET AL. 2006, WEILAND 2003C, WESOLOWSKI ET AL. 2004). Manche Autoren bevorzugen als Bezugsgröße auch nur die Trockensubstanz TS oder die organische Substanz oS (Tab. 4 sowie z.B. BASERGA 1998, LINKE & VOLLMER 2002). Die oS ist etwas genauer als die oTS, da sie auch die organischen Anteile in der Frischmasse erfasst, die bei der Trocknung zur analytischen Bestimmung des oTS-Gehaltes entweichen. Die Bestimmung der organischen Fraktion ist jedoch aufwändiger. Teilweise stellt die Basis für Biogasausbeuten auch der chemische Sauerstoffbedarf CSB dar (z.B. STRIK ET AL. 2006), obwohl dieser den Nachteil hat, dass er sich auf den aeroben Abbau der organischen Substanz bezieht (SCHATTNER & GRONAUER 2000).

### Normierung

Da das Volumen des Biogases von der Temperatur, dem Luftdruck und dem Dampfdruck des Wassers abhängig ist, sollte das produzierte Biogas nach der VDI-Richtlinie 4630 zur Vergärung organischer Stoffe (VDI 2006) in Normvolumen angegeben werden (s. Kap. 3.5.1). Dies ist häufig der Fall (Tab. 4 sowie z.B. AMON ET AL. 2004A, AMON ET AL. 2004B, ANONYMUS 2005, HELFFRICH & OECHSNER 2003, OECHSNER & LEMMER 2003, TENTSCHER & DUMSCH 2003), jedoch fehlt meist die Information, ob nur Temperatur und Druck oder auch der Dampfdruck des Wassers berücksichtigt worden sind. In einigen Literaturstellen erfolgte keine Normierung oder es fehlen die Angaben dazu (Tab. 4 sowie z.B. ABDEL-HADI ET AL. 2002, ADOLPH ET AL. 2004B, AHRING ET AL. 1995, KRIEG 2000, SCHERER ET AL. 2003, WESOLOWSKI ET AL. 2004). In einem Datenbanksystem zur Auswertung von Biogasversuchen findet sich ein ausführliches Verfahren zur Normierung des Biogases mit Berücksichtigung der Gastemperatur, des Luftdruckes, des Wasserdampfpartialdrucks und des Systemüberdrucks (SCHLATTMANN ET AL. 2005).

## Verfahren

Um das mögliche Biogaspotential von NawaRos einschätzen zu können, haben sich einfache diskontinuierliche Batch-Gärtests etabliert (HEIERMANN ET AL. 2003, HELFFRICH & OECHSNER 2003, SCHERTLER & KÜBLER 1996, SCHLATTMANN ET AL. 2004, VDI 2006). Bei kontinuierlichen Versuchen können aufgrund der Ausspülung der organischen Substanz keine maximalen Gasaussbeuten erzielt werden. Die tatsächlichen Gasaussbeuten weichen aufgrund von Verfahrensunterschieden teilweise erheblich vom Biogaspotential der Substrate ab (SCHUMACHER ET AL. 2006). Dadurch lassen sich Gasaussbeuten häufig nicht miteinander vergleichen (SCHLATTMANN ET AL. 2005, SPECKMAIER ET AL. 2005, STEWART ET AL. 1984). Aus diesem Grund müssen Gasaussbeuten stets im Kontext von Prozesstemperatur und Verfahren betrachtet werden. Teilweise kommt es allerdings vor, dass der Quelle nicht zu entnehmen ist, bei welchem Verfahren die Gasaussbeute beobachtet worden ist bzw. ob es sich um Labor- oder Praxis-Erfahrungen handelt (z.B. BASERGA 1998, OECHSNER 2000). Ebenso kann aus Batch-Versuchen keine Empfehlung für die mittlere Verweilzeit bei Praxis-Anlagen hergeleitet werden. Aussagen, dass in Laborversuchen nach 39-42 Gärtagen 95 % der maximal erreichbaren Methanmenge aus Maissilagen erzielt worden sind und sich daraus die erforderliche Verweilzeit für die Praxis von 42-44 Tagen ableitet (AMON ET AL. 2004A) sind irreführend. Bei der Monovergärung von Maissilage ergäben sich bei oTS-Gehalten von 30 % Raumbelastungen in Höhe von  $6,8-7,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , die außerhalb einer stabilen Prozessführung liegen.

Es überrascht hingegen, dass in einer umfassenden Datenerhebung zu Biogasaussbeuten (ANONYMUS 2005) keine gesicherten Unterschiede zwischen Batch- und Durchflussverfahren nachgewiesen werden konnten. Schon bei systematischen Untersuchungen zur Vergärung von Rindergülle (HASHIMOTO 1982) und Schweinegülle (HASHIMOTO 1983) in den Anfängen der Biogas-Forschung wurden Batch-Versuche zur Bestimmung des Biogaspotentials und kontinuierliche Versuche zur Ermittlung des Einflusses von Temperatur, Zulaufkonzentration und mittlerer Verweilzeit durchgeführt. Ergebnisse mit Biogas-Gärtests in verschiedenen Fermentersystemen zeigen, dass sowohl bei der Übertragung von Batch- auf Durchflussbetrieb als auch bei der Übertragung von kleineren auf größere Fermentervolumina mit Abschlügen in der Gasproduktion zu rechnen ist (SCHLATTMANN ET AL. 2004). Auch lassen sich Laborwerte nicht ungehindert auf Praxisverhältnisse übertragen, da Laborversuche meist bei Raumbelastungen von unter  $2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  durchgeführt werden (GRUBER ET AL. 2004).

## Batch-Versuche

Bei der Auswertung von Batch-Versuchen wird in der Literatur als Biogasausbeute nahezu nie das Biogaspotential angegeben. Nur in wenigen Fällen wird dies mit Hilfe von Kurvenanpassungen ermittelt (LINKE & VOLLMER 2002, LINKE 2003A, MÄHNERT ET AL. 2002B). Es konnte nur ein Hinweis gefunden werden, wie das Biogasbildungspotential über lange Zeiträume ermittelt werden kann, indem die im Batch-Versuch erzielte Biogas-Summe über den Kehrwert der Zeit abgetragen und extrapoliert wird, bis er die y-Achse schneidet (SCHERTLER & KÜBLER 1996). In der Regel wird die Biogasausbeute angegeben, die zu Versuchende erzielt worden ist, auch wenn dies selten dem Maximum entspricht. Einer Empfehlung von SCHERTLER & KÜBLER (1996) sollte sich die Laufzeit eines Gärtests danach richten, ob nach dem technisch nutzbaren Biogasertrag gefragt ist. In diesem Fall reiche die Dokumentation der Phase mit zügiger Biogasproduktion aus, die meistens nach 21 Tagen abgeschlossen ist. In vielen Fällen wird als Versuchende das Erreichen einer festgelegten Versuchsdauer angesehen, die zwischen 17 und 155 Tagen liegen kann (Tab. 4).

**Tab. 4: Angaben zu Versuchsdauer, Bezugsgröße und Normierung bei Batch-Versuchen aus der Literatur**

Versuchsdauer in Tagen	Bezugsgröße	Normierung	Autor
17-36	TS, oTS	nein	BADGER ET AL. 1979
25	oTS	k.A.	LEMMER & OECHSNER 2001B
25	FM, oS	nein	LINKE & VOLLMER 2002
25-45	oS	nein	BASERGA & EGGER 1997
28	oTS	ja	PROCHNOW ET AL. 2005
28	oTS	ja	HEIERMANN & PLÖCHL 2004
30	oTS	k.A.	DEMIRBAS 2006
32	oTS	nein	MISI & FORSTER 2001
32	FM	k.A.	HOBSON 1985
33	oTS	ja	SPECKMAIER ET AL. 2005
34	oTS	ja	CZEPUCK ET AL. 2006
35	oTS	ja	MUKENGELE ET AL. 2006
35-48	FM, oTS	nein	HASSAN 2003
36	oTS	ja	OECHSNER & LEMMER 2003
40	oTS	ja	AMON ET AL. 2006B
45-60	oTS	nein	ANGELIDAKI & AHRING 2000
48	oTS	ja	KRYVORUCHKO 2004
56	TS	nein	SHARMA ET AL. 1988
60	oTS	ja	ANONYMUS 2006B
68	oTS	k.A.	HANSEN ET AL. 1999
100	oTS	nein	MOLLER ET AL. 2004
100	oTS	nein	GUNASEELAN 2004
109	oTS	nein	HASHIMOTO 1984
146	oTS	nein	HASHIMOTO 1983
155	FM, TS, oTS	nein	KAPARAJU ET AL. 2002

Teilweise wird auch nur die aus Batch-Versuchen erzielbare Biogasausbeute genannt, ohne dass Angaben gemacht werden, welches Kriterium zur Festlegung des Maximums gewählt wurde (WEILAND 2000). Die VDI-Richtlinie 4630 zur Vergärung organischer Stoffe schreibt als Abbruchkriterium vor, dass die tägliche Biogasrate nur noch 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtvolumens betragen soll (VDI 2006). Dieses Kriterium wurde bisher jedoch erst selten gewählt (HELFFRICH & OECHSNER 2003). Ein ebenfalls zu berechnendes Kriterium ist die technische Faulgrenze  $t_{90\%}$ , d.h. der Zeitpunkt, zu dem 90 % der maximalen Gasausbeute produziert worden sind (CZEPUCK ET AL. 2006, MÄHNERT ET AL. 2002B).

### **Kontinuierliche Laborversuche**

Bei der Angabe von Biogasausbeuten, die in kontinuierlichen Versuchen erzielt worden sind, ist eine Einordnung der Ergebnisse hinsichtlich Substrateigenschaften, Verfahren, Prozesstemperatur und Fermenterbelastung zwingend erforderlich. Besonders die Wahl der Raumbelastung  $B_R$  bzw. mittleren Verweilzeit des Substrates  $t_m$  wirkt sich auf die Biogas- und Methanausbeute aus. Es ist bekannt, dass die spezifische Gasproduktion je  $m^3$  Reaktorvolumen und Tag mit zunehmender Raumbelastung stetig zunimmt, die Gasausbeute je kg oTS jedoch negativ beeinflusst wird (JÄKEL 2000). In der Literatur sind häufig abnehmende Gasausbeuten mit zunehmender Raumbelastung z.B. für die Vergärung von Gülle (CHOWDHURY ET AL. 1995, DEMIRER & CHEN 2004, LINKE 1997, SANCHEZ ET AL. 1992, SANCHEZ ET AL. 2005) oder organischen Abfällen (BOLZONELLA ET AL. 2003, HEO ET AL. 2003) beobachtet worden. Bei der Angabe von bei der kontinuierlichen Vergärung erzielbaren Gasausbeuten werden  $B_R$  und  $t_m$  jedoch nur in einigen Fällen genannt (z.B. ADOLPH ET AL. 2004B, AHRING ET AL. 1995, AMON ET AL. 2004B, BADGER ET AL. 1979, HASSAN 2003, HEO ET AL. 2003, KRIEG 2000, LINKE 2003B, MORAR & OECHSNER 2002, SCHERER ET AL. 2003, STEWART ET AL. 1984, VOLLMER 2000). In anderen Fällen fehlen entsprechende Angaben (z.B. ANGELIDAKI & AHRING 2000, KAPARAJU ET AL. 2002, WESOŁOWSKI ET AL. 2004) oder die Angaben passen nicht zueinander. So werden zum Beispiel Verfahren, Temperatur und mittlere Verweilzeit genannt, jedoch beziehen sich die Methanausbeuten aus Silomais und anderen Substraten auf jeweils die gleiche mittlere Verweilzeit von 25 Tagen (OECHSNER & LEMMER 2003). Wegen der unterschiedlichen oTS-Konzentrationen ergibt sich diese jedoch nur bei sehr unterschiedlichen Raumbelastungen. Für Silomais läge die entsprechende Raumbelastung beispielsweise außerhalb des praktikierbaren Bereiches (s. Kap. 4.2.1). Gleiche  $t_m$  und  $B_R$  bei unterschiedlichen Substraten lassen sich nur bei

der Kovergärung mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zwischen Gülle und Kosubstrat oder bei Zufuhr von Wasser erreichen, dieser Einfluss muss dann jedoch berücksichtigt werden.

Ein Überblick über zu erwartende Biogasausbeuten bei der kontinuierlichen Kovergärung von Energiepflanzen kann der Literatur entnommen werden (LINKE & VOLLMER 2002). Bei der kontinuierlichen Monovergärung von Energiepflanzen fehlen jedoch häufig belastbare Daten für die Auslegung der Biogasanlage.

### **Praxis-Erfahrungen**

Besonders hilfreich für die Interpretation der in Laborversuchen ermittelten Biogasausbeuten sind Erfahrungsberichte aus der Praxis mit Einordnung der erforderlichen Prozessgrößen (z.B. ADOLPH ET AL. 2004A). Aber auch hier fehlen häufig Angaben zur Raumbelastung oder mittleren Verweilzeit (z.B. ANZER ET AL. 2003, FISCHER & KRIEG 2005, GRUBER 2004, LEMMER & OECHSNER 2001B). Bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden häufig die Qualitäten und die Mischungsverhältnisse unterschiedlicher Inputmaterialien nicht berücksichtigt. Hinzu kommt, dass in der Regel eine mengen- oder volumenmäßige Erfassung des Inputs technisch nicht möglich ist (SCHATTNER & GRONAUER 2000). Teilweise existieren auch schon Studien mit einem Vergleich von Labor- und Praxisergebnissen. Bei gleichen Raumbelastungen oder mittleren Verweilzeiten konnten dabei die im Labor ermittelten Gaserträge in den Praxisanlagen bestätigt werden (LEMMER & OECHSNER 2001A). Im Rahmen eines Biogas-Messprogramms wurden 177 Biogasanlagen in Deutschland hinsichtlich der technischen und substratspezifischen Rahmendaten analysiert und 59 Anlagen weitergehend evaluiert (BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 2005). Für Österreich gibt es ähnliche Studien, die Prozessparameter landwirtschaftlicher Biogasanlagen wie mittlere Verweilzeit, Raumbelastung und spezifischen Methanertrag erfassen und auswerten (HOPFNER-SIXT ET AL. 2006).

### **2.2.3 Hemmfaktoren bei der Vergärung von NawaRos**

Beim Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen für die Biogasproduktion und besonders bei der Monovergärung kommt es aufgrund der im Vergleich zu Gülle hohen TS-Gehalte und dem hohen Faseranteil vermehrt zu Problemen durch äußere Einflüsse. Diese können zu Verstopfungen, Schwimm- und Sinkschichten bei ungenügender Rührung oder Rührwerksausfall führen (KÖTTNER 2000).

Bei der Vielzahl an unterschiedlichen NawaRos spielen auch die Substrateigenschaften eine bedeutende Rolle, die einen entscheidenden Einfluss auf die Biologie des Gärprozesses und mögliche Hemmstoffe haben. So hat der Rohfasergehalt einen wesentlichen Einfluss auf die Abbaubarkeit der oTS und wirkt sich damit negativ auf den Methanertrag aus. Lignin kann beispielsweise nicht oder nur kaum von Bakterien zu Biogas umgesetzt werden. Bei Stroh verhindert Lignin zusätzlich den mikrobiellen Abbau der Cellulose. Dem kann durch Mahlen und chemischer Vorbehandlung des Substrates entgegengewirkt werden (BADGER ET AL. 1979). Ebenso hat das C:N Verhältnis einen deutlichen Einfluss auf die Abbaubarkeit der organischen Substanz. Ist dieses eng, so kann die oS auch bei geringen Rohfasergehalten nicht vollständig umgesetzt werden. Bei Rüben und Silomais ist es weiter (37-45:1) als z.B. bei Rübenblättern (15:1). Damit erfolgt die Umsetzung der oS zu Biogas zu einem wesentlich höheren Anteil (OECHSNER ET AL. 2003). Ein optimaler Bereich für das C:N-Verhältnis im Substrat wird mit 21:1 bis 40:1 angegeben (GRUBER ET AL. 2004). Dieser Bereich wird darin begründet, dass die Mikroorganismen bei anaerober Vergärung Kohlenstoff 25-30 mal schneller umsetzen als Stickstoff (YADVIKA ET AL. 2004). Bei einem Verhältnis von unter 8:1 führen die hohen Ammoniumgehalte zur Hemmung (GRUBER ET AL. 2004). Darüber hinaus führt ein hoher Proteingehalt des Substrates zu hohen H<sub>2</sub>S- und NH<sub>3</sub>-Gehalten im Biogas (SCHATTAUER & WEILAND 2004B). Versuche ergaben jedoch, dass die Abbaubarkeit der organischen Substanz durch physikalische, chemische und biologische Vorbehandlung erhöht werden kann (ANGELIDAKI & AHRING 2000). Positive Erfahrungen zur Vorbehandlung liegen auch bezüglich der Partikelgröße vor (SHARMA ET AL. 1988).

Bei den Hemmstoffen des Gärprozesses unterscheidet man zwischen solchen, die durch die Substratzugabe in den Fermenter gelangen und solchen, die als Zwischenprodukte aus den einzelnen Abbauschritten hervorgehen (Tab. 5). Erstere können Antibiotika, Desinfektions- oder Lösungsmittel, Herbizide, Salze oder Schwermetalle sein (SCHATTAUER & WEILAND 2004B). Desweiteren kann es bei der Vergärung von NawaRos zur Schaumbildung im Fermenter kommen, wenn die Bakterienpopulation nicht angepasst ist. Dies kann durch unregelmäßige und stoßweise Beschickung, unausgeglichene Nährstoffzusammensetzung des Substrates sowie Temperatur- und pH-Wert-Schwankungen hervorgerufen werden (KÖTTNER 2000). Spurenelemente und Nährstoffe wie Eisen, Nickel, Kobalt, Selen, Molybdän und Wolfram sind für das

Wachstum und Überleben der Mikroorganismen von großer Bedeutung (SCHATTAUER & WEILAND 2004B).

**Tab. 5: Typische Hemmstoffe bei anaeroben Abbauprozessen (WEILAND 2001)**

Hemmstoff	Hemmkonzentration	Anmerkung
Sauerstoff	$> 0,1 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$	Hemmung der obligat anaeroben Methanogenen
Schwefelwasserstoff	$> 50 \text{ mg l}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert
Flüchtige Säuren	$> 2.000 \text{ mg l}^{-1} \text{ HAc}$ (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert. Hohe Adaptionfähigkeit der Mikroorganismen
Ammoniumstickstoff	$> 3.500 \text{ mg l}^{-1} \text{ NH}_4$ (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit steigendem pH-Wert und Temperatur. Hohe Adaptionfähigkeit der Mikroorg.
Schwermetalle	$\text{Cu} > 50 \text{ mg l}^{-1}$ $\text{Zn} > 150 \text{ mg l}^{-1}$ $\text{Cr} > 100 \text{ mg l}^{-1}$	Nur gelöste Metalle wirken inhibierend. Entgiftung durch Sulfidfällung
Desinfektionsmittel, Antibiotika	k.A.	Hemmwirkung produktspezifisch

Ausgewählte Hemmstoffe sowie der pH-Wert als weitere Einflussgröße auf das Milieu anaerober Abbauprozesse seien im Folgenden näher spezifiziert:

### pH-Wert

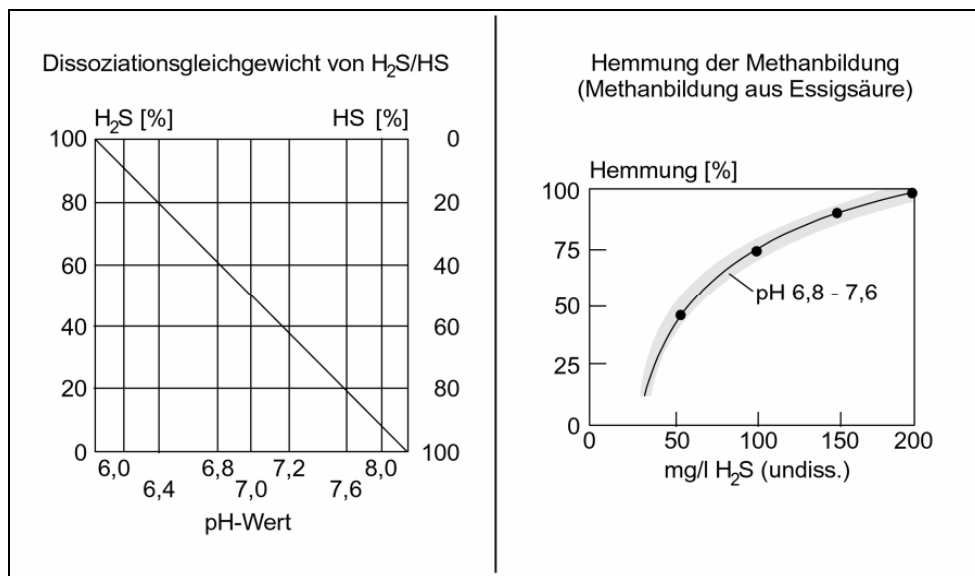
Der pH-Wert fällt ab, wenn hydrolytische Bakterien organische Substanz schneller abbauen, als methanbildende Mikroorganismen die entstandenen Säuren zu Biogas verwerten können. Dies kann durch Zugabe von zu vielen Kohlenhydraten, Überlastung des Faulraumes oder Störung des biochemischen Gleichgewichts hervorgerufen werden (KÖTTNER 2000).

Das pH-Optimum liegt für die säurebildenden Bakterien bei 5,2-6,3 und für die Methanbildner bei 6,7-7,5 (WEILAND 2001). Da die hydrolytischen und säurebildenden Bakterien im Gegensatz zu den Methanogenen nicht zwingend auf ihr Optimum angewiesen sind, sind pH-Werte im neutralen bis schwach alkalischen Bereich einzuhalten. Gülle zeichnet sich durch ihr hohes Puffervermögen aus, so dass in Biogasanlagen mit Gülle-Vergärung in der Regel pH-Werte zwischen 7,0 und 8,5 vorliegen (GRUBER ET AL. 2004). Bei der Vergärung von NawaRos sind diese Carbonat- und Ammoniakpuffer hingegen weniger stark ausgeprägt. Substrate mit höheren Anteilen an Kohlenhydraten weisen dabei eine geringere Pufferkapazität auf (BJORNSSON ET AL. 2000).

Als Stabilitäts-Kriterium wird teilweise auch das Verhältnis organische Säuren: Alkalinität gewählt. Dabei stehen Werte von unter 0,4 für einen stabilen Prozess und Werte von über 0,8 für eine signifikante Prozesshemmung (CALLAGHAN ET AL. 2002).

## Schwefelwasserstoffgehalt

Beim Einsatz von stark proteinhaltigen Feststoffen kann es zu einem sprunghaften Anstieg von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) kommen (KÖTTNER 2000).  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt in gelöster undissoziierter Form als Zellgift (Abb. 4). Es kann jedoch auch in indirekter Form eine Prozesshemmung verursachen, da es essentielle Spurenelemente als unlösliche Sulfide ausfällt (WEILAND 2001). Konzentrationen von mehr als  $100 \text{ mg Sulfid l}^{-1}$ , was einem Volumenanteil im Biogas von etwa 1 % entspricht, gelten als bedenklich (LINKE ET AL. 2003).



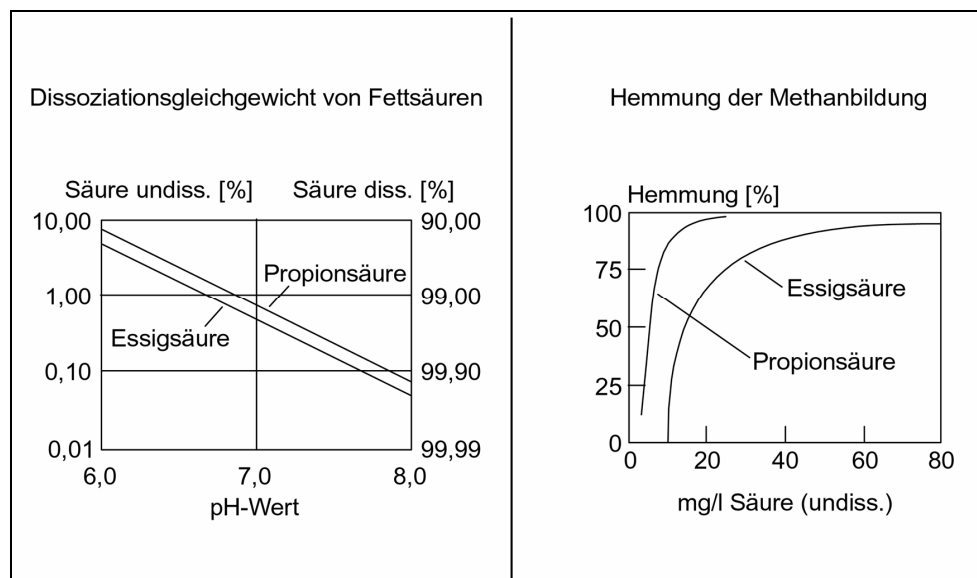
**Abb. 4: Hemmung der Methanbildung durch Schwefelwasserstoff (WEILAND 2003A nach KROISS 1986)**

## Organische Säuren

Eine Anreicherung der in der Acidogenese gebildeten flüchtigen organischen Säuren (FOS) Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure und Buttersäure führt in der Regel zu einer Hemmung des Prozesses. Die Mikroorganismen können sich jedoch bis zu einem gewissen Grade an höhere Konzentrationen anpassen. Deshalb ist die Konzentration, ab der die Mikroorganismen geschädigt oder gehemmt werden, anlagenspezifisch und nur schwer zu bestimmen. In frischer Gülle beträgt die Konzentration an kurzkettigen Carbonsäuren  $3\text{--}10 \text{ g l}^{-1}$ , bei vergorener Gülle liegt sie in der Regel unter  $1 \text{ g l}^{-1}$  (HOPFNER-SIXT ET AL. 2006). Bei einer Anreicherung der Säuren kommt es meist auch zum Absinken des pH-Wertes, so dass die Hemmung zusätzlich verstärkt wird (WEILAND 2001).



Bei Vergärung der puffernden Gülle kommt es erst nach Überlastung des Reaktors mit Säurekonzentrationen von über  $10 \text{ g l}^{-1}$  zu einem Absinken des pH-Wertes auf unter 7,0 (LINKE ET AL. 2003). Da der Gehalt an totalem anorganischen Kohlenstoff (TAC) als Kalkreserve die Pufferkapazität des Systems bestimmt, ist das Verhältnis FOS:TAC ein weiteres Kriterium zur Charakterisierung der Prozessstabilität. Ein FOS/TAC-Wert von über 0,3 deutet dabei auf eine Überlastung des Prozesses hin (HASSAN 2003). Eine nähere Eingrenzung bezeichnet Werte unter 0,4 als stabil, zwischen 0,4 und 0,8 als Zeichen für beginnende Hemmung und Werte oberhalb 0,8 als signifikante Instabilität (CALLAGHAN ET AL. 2002). Man geht davon aus, dass im Wesentlichen der undissoziierte Anteil der Säuren hemmend wirkt (WEILAND 2003A). Da dieser vom pH-Wert abhängt, werden bei höheren pH-Werten also höhere Gehalte an Säuren toleriert (Abb. 5).



**Abb. 5: Hemmung der Methanbildung durch flüchtige Carbonsäuren (WEILAND 2003A nach KROISS 1986)**

Die Ansammlung von organischen Säuren ist allerdings häufig eine Folge und nicht die Ursache einer Prozessstörung (AHRING ET AL. 1995). Von den organischen Säuren ist besonders die Propionsäure bei Anreicherung ein guter Indikator für eine Prozessüberlastung (LINKE ET AL. 2005). Aber auch die Butyrat und Iso-Butyrat sind gute Indikatoren für Prozesshemmungen, da ihre Gehalte bereits ein bis zwei Tage nach einer Prozessstörung ansteigen (AHRING ET AL. 1995). Andererseits führen auch schon geringe Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren Oleat und Stearat bei thermophiler Vergärung von Rindermist zur Hemmung aller Vergärungsstufen (ANGELIDAKI & AHRING 1992).

## Ammoniakgehalt

Das chemische Gleichgewicht zwischen Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und dem hemmend wirkenden Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ist stark pH- und temperaturabhängig (Abb. 6). Die Hemmwirkung nimmt dabei mit höheren pH-Werten und höheren Temperaturen zu. Die Konzentration an freiem Ammoniak kann kalkuliert werden, wenn die Dissoziationskonstante  $k_a$  bekannt ist (Gl. 3). Diese wird bei thermophiler Vergärung von Wirtschaftsdüngern wie Gülle und Mist mit  $38,3 \cdot 10^{-10}$  angegeben (ANGELIDAKI & AHRING 1993).

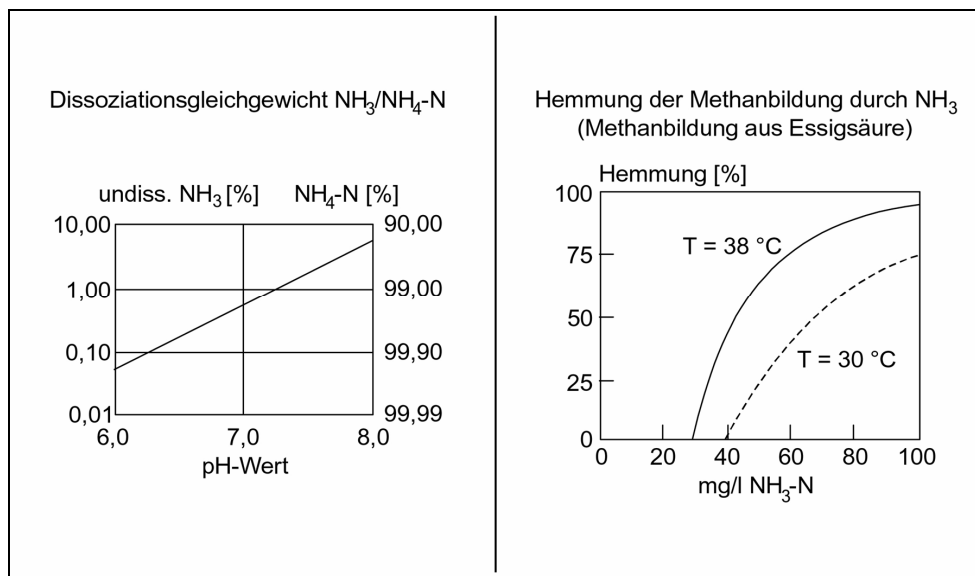
$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{T} - \text{NH}_3]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_a}} \quad \text{Gl. 3}$$

$\text{NH}_3$ : Konzentration an freiem Ammoniak

$\text{T-NH}_3$ : Konzentration an Gesamt-Ammoniak

$k_a$ : Dissoziationskonstante

Bei der Vergärung von eiweißhaltigen Substraten wird durch die Aktivität proteolytischer Bakterien Ammoniumstickstoff freigesetzt, was zu erhöhter Hemmwirkung führen kann (WEILAND 2001).



**Abb. 6:** Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Hemmwirkung von Ammonium-Stickstoff (WEILAND 2003A nach KROISS 1986)

Für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wird eine Gesamtkonzentration von mehr als  $3 \text{ g l}^{-1}$  als kritisch betrachtet (LINKE ET AL. 2003). In kontinuierlichen Versuchen zeigte sich, dass hohe Ammoniak-Konzentrationen eine Reihe an Problemen nach sich zogen, wie Prozesshemmung, geringerer CSB-Abbau, geringere Biogasproduktion, Geruchsbildung und geringere Biogasqualität (STRIK ET AL. 2006).

**Schwermetalle**

Schwermetalle können bei geringen Konzentrationen als Spurenelemente stimulierend auf die Aktivität der Mikroorganismen und bei höheren Konzentrationen toxisch wirken (WEILAND 2001). Wenn während der Biomethanisierung Sulfid gebildet wird, so werden die Schwermetalle Zn, Cu, Ni und Cd als schwer lösliche Metallsulfide ausgefällt (KROISS 1986).

## 2.3 Kinetik der Biogasproduktion

### 2.3.1 Kinetik mikrobieller Reaktionssysteme

In der Enzymkinetik lässt sich der zeitliche Verlauf bzw. die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen zwischen einem Enzym und einem Substrat hinreichend genau über das MICHAELIS-MENTEN-Modell beschreiben. Analog charakterisieren das MONOD-Modell (Gl. 4) und das Modell von CONTTOIS (Gl. 5) die spezifische Wachstumsrate  $\mu$  von Bakterien in Abhängigkeit von der Konzentration des limitierenden Substrates S.

$$\mu = \frac{(-dS)}{dt} = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} = \mu_{\max} \cdot \frac{1}{\frac{K_S}{S} + 1} \quad \text{Gl. 4}$$

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S \cdot X + S} \quad \text{Gl. 5}$$

$\mu$ :	Spezifische Wachstumsrate [ $d^{-1}$ ]
S:	Substratkonzentration [ $g\ l^{-1}$ ]
$\mu_{\max}$ :	Maximale spezifische Wachstumsrate [ $d^{-1}$ ]
$K_S$ :	MONOD-Konstante (Halbsättigungskonstante, Affinität des Bakteriums zum limitierenden Substrat) [ $g\ l^{-1}$ ]
X:	Dimensionslose Konzentration der aktiven Mikroorganismen

Die Affinitätskonstante  $K_S$  hat den Wert derjenigen Konzentration des limitierenden Substrates, bei welcher  $\mu$  einen Betrag annimmt, der gleich der Hälfte des maximal erreichbaren Werts ist. Desweiteren gelten zwei Grenzfallbetrachtungen:

Ist  $S \ll K_S$ , so gilt:  $\lim \mu = (\mu_{\max}/K_S) \cdot S$  und die spezifische Wachstumsrate  $\mu$  wird linear abhängig von S (Reaktion 1. Ordnung).

Ist  $S \gg K_S$ , so gilt:  $\lim \mu = \mu_{\max}$  und  $\mu$  wird unabhängig von S (Reaktion 0. Ordnung).

Die Geschwindigkeit enzym-katalysierter Reaktionen wird darüber hinaus von Faktoren wie dem pH-Wert, Druck, Sauerstoff sowie der Temperatur bestimmt. In der Regel geht mit Erhöhung der Temperatur eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit einher. Dieser Einfluss lässt sich idealisiert z.B. über die ARRHENIUS-Gleichung beschreiben (Gl. 6).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 6}$$

k:	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [d <sup>-1</sup> ]
A:	Konstante [d <sup>-1</sup> ]
E <sub>A</sub> :	Aktivierungsenergie [kJ Mol <sup>-1</sup> ]
R:	Gaskonstante [J Mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
T:	Temperatur [K]

Das Wachstum von Mikroorganismen kann zudem vom eingesetzten Substrat sowie dem Produkt gehemmt werden. Bei einer Substrathemmung ist der übliche Anstieg der spezifischen Wachstumsrate mit zunehmender Substratkonzentration nur im Bereich niedriger und vom Bakterium tolerierbarer Substratkonzentration gegeben. Bei Überschreitung der Toleranzgrenze führt jede weitere Erhöhung der Substratkonzentration zu einer Abnahme der Wachstumsrate. Zur mathematischen Beschreibung von bakteriellen Wachstumsprozessen mit Substrathemmung wurde die HALDANE-Gleichung als Erweiterung der MONOD-Gleichung mit einem Inhibitionsterm eingeführt (Gl. 7).

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{S + K_s + \frac{S^2}{K_i}} = \mu_{\max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}} \quad \text{Gl. 7}$$

K<sub>i</sub>: Inhibitionskonstante (>> K<sub>s</sub>) [g l<sup>-1</sup>]

Die Inhibitionskonstante K<sub>i</sub> entspricht der Substratkonzentration, bei welcher das Wachstum des Bakteriums unter den Bedingungen einer Substrathemmung mit der halbmaximalen Geschwindigkeit erfolgt.

Bei biotechnologischen Verfahren ist häufig eine kontinuierliche Prozessführung mit konstantem Massestrom anzutreffen. Bei konstantem Reaktorvolumen und idealer Durchmischung gilt, dass die Abflussmenge der Zuflussmenge entspricht und die Nährstoffkonzentration im Abfluss der des Reaktors gleicht. Befindet sich das Reaktionssystem in einem Fließgleichgewicht, so gilt für die Massenbilanz jeder Stoffkomponente:

dem System zugeführte Masse	-	aus dem System abgeführte Masse	+/-	im System gebildete/ verbrauchte Masse	= 0
--------------------------------	---	------------------------------------	-----	---	-----

Die Durchflussrate D in d<sup>-1</sup> gibt die Zahl der pro Zeiteinheit ausgetauschten Reaktorvolumina an und entspricht dem Kehrwert der mittleren Verweilzeit. Gilt für das Wachstum der Bakterien  $\mu = D$ , so lässt sich die Konzentration des limitierenden

Nährstoffs im Zustand des Fließgleichgewichts durch Einsetzen von  $D$  und Umformung der MONOD-Gleichung berechnen (Gl. 8).

$$S = K_s \cdot \left( \frac{D}{\mu_{\max} - D} \right) \quad \text{Gl. 8}$$

Die genannten und weitere einfache Modellgleichungen finden vielfältige Anwendung im Bereich der anaeroben Vergärung, wie zahlreiche Übersichten über kinetische Modelle zeigen (z.B. DEMIREL & YENIGUN 2002; GALL 1999; HUSAIN 1998; MATA-ALVAREZ ET AL. 2000; PAVLOSTATHIS & GIRALDOGOMEZ 1991).

Diese Modelle betrachten teilweise das Bakterienwachstum und den Substratverbrauch getrennt für die Acidogenese und Methanogenese (MOLETTA ET AL. 1986) sowie bezogen auf einzelne Substratkomponenten wie flüchtige Fettsäuren (VAVILIN & LOKSHINA 1996) oder Produktkomponenten wie die Pyruvatbildung durch *Escherichia coli* (ZELIC ET AL. 2004).

Für das Wachstum der Mikroorganismen bei der Methangärung erscheint die Verwendung der MONOD-Gleichung sinnvoll, da sich alle Teilstufen auf enzymatische Reaktionen zurückführen lassen. Jedoch ist ihre Anwendung schwierig, wenn das Substrat wie z.B. Gülle aus einer Vielzahl an Komponenten besteht (LINKE & KALISCH 1983).

Auch Erfahrungen aus der anaeroben Abwasserreinigung haben gezeigt, dass für die Methanogenen die Abbaukinetik sehr gut durch die MONOD-Gleichung beschrieben werden kann und die erforderlichen Parameter mit Hilfe von Reinkulturen gewonnen werden können. Die exakten Zusammenhänge der anaeroben Abbauvorgänge könnten jedoch nur in praxisnahen Versuchen aufgezeigt werden, da eine Fülle verschiedener Parameter diese in sehr komplexer Weise beeinflussen (KROISS 1986). Diese komplexen Zusammenhänge und die Vielzahl der unterschiedlichen Randbedingungen haben die Entwicklung leicht verständlicher Modelle erschwert. Die bereits existierenden dynamischen Modelle zur Beschreibung des Stoffumsatzes lassen sich nur begrenzt auf praxisnahe Problemstellungen wie die Planung und Dimensionierung von Biogasanlagen übertragen (RADKE 2000). Auch nach AMON ET AL. (2003) kann mit den vorliegenden Modellen zur anaeroben Vergärung die gezielte und bedarfsgerechte Versorgung der Mikroorganismen mit Nährstoffen nicht berechnet werden. Die Modelle seien meist sehr spezifisch und würden sich hauptsächlich auf die Modellierung der Kinetik bezüglich wichtiger Prozessgrößen wie dem pH-Wert, dem Ammoniumgehalt oder dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren beziehen.

Ein wesentlicher, bisher jedoch noch nicht berücksichtigter Faktor stellt zudem die Charakterisierung des Substrates hinsichtlich seiner biologischen Verfügbarkeit dar (RADKE 2000).

Die Verwendung der ARRHENIUS-Gleichung kann bei der Biogasproduktion für den Vergleich von zwei Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  erfolgen (Gl. 9). Da es sich um biologische und nicht um ideale chemische Zusammenhänge handelt, sollte in diesem Fall vereinfachend ein Temperaturterm  $f_T$  (Gl. 10) eingeführt werden (LINKE ET AL. 2003). Ähnlich wird von einem exponentiellen Zusammenhang zwischen der Temperaturdifferenz und dem Quotienten aus zwei  $B_R$  bzw. zwei  $k$ , bei denen jeweils gleiche Methanausbeuten erzielt werden, ausgegangen (SAFLEY & WESTERMAN 1990). Bei dieser Gleichung kommt ein konstanter Term  $p$  zum Einsatz (Gl. 11).

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad \text{Gl. 9}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = f_T^{(T_2 - T_1)} \quad \text{Gl. 10}$$

$$\frac{B_{R,1}}{B_{R,2}} = \frac{k_2}{k_1} = e^{p \cdot (T_2 - T_1)} \quad \text{Gl. 11}$$

$T_1, T_2$ :	Reaktionstemperaturen mit $T_2 > T_1$ [K]
$k_1, k_2$ :	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei $T_1$ und $T_2$ [ $d^{-1}$ ]
$f_T$ :	Temperaturterm
$B_{R,1}, B_{R,2}$ :	Raumbelastung bei $T_1$ bzw. $T_2$ [ $kg\ m^{-3}\ d^{-1}$ ]
$p$ :	Konstante [K]

Nach ANDREWS & GRAEF (1970) beschreiben die meisten Modelle zur anaeroben Vergärung Bedingungen im Gleichgewichtszustand, so dass keine Aussagen über die Anfahrphase oder vorübergehende Zustände eines Reaktors getroffen werden können. Außerdem müssten in dynamischen Modellen eine Vielzahl an Faktoren sowie deren Interaktionen berücksichtigt werden. Einige dieser komplexen Modelle sollen in den folgenden Kapiteln über Modelle zur diskontinuierlichen und kontinuierlichen Vergärung aufgezeigt werden.

### 2.3.2 Kinetische Modelle zur diskontinuierlichen Vergärung

Die einfachsten Modelle zur Beschreibung der anaeroben Vergärung komplexer Substrate beruhen auf Reaktionen erster Ordnung, da sie eine einfache Basis liefern, um stabile Prozesse unter Praxisbedingungen miteinander vergleichen zu können (RAO & SINGH 2004). Demnach lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  für die Biogasbildung aus Batch-Versuchen mit einer maximalen Biogasausbeute  $y_{\max}$  aus Gl. 12 berechnen (LINKE & SCHELLE 2001; RAO & SINGH 2004). Umformung nach  $y(t)$  liefert damit eine exponentielle Kurvenanpassung an die Biogas-Summenkurve aus Batch-Versuchen (Gl. 13).

$$\ln \left[ \frac{y_{\max} - y(t)}{y_{\max}} \right] = -k \cdot t \quad \text{Gl. 12}$$

$$y(t) = y_{\max} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Gl. 13}$$

$y(t)$ :	Biogas-Summenkurve [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$y_{\max}$ :	maximal mögliche Biogasausbeute [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$t$ :	Zeit [d]
$k$ :	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [ $\text{d}^{-1}$ ]

Diese Exponential-Funktion wird in der Literatur auch für die Methan-Summenkurve genannt, wenn keine Akkumulation von intermediären Produkten erfolgt (DEMIRBAS 2006, SHIN & SONG 1995, VEEKEN & HAMELERS 1999). Eine Kurvenanpassung über Gl. 13 gibt zwar Auskunft über  $k$ , verspricht jedoch in der Regel nicht die höchste Anpassungsgenauigkeit, da versuchsbedingte Verzögerungen in der Anfangsphase (Lag-Phase) nicht berücksichtigt werden. Dementsprechend werden z.B. bei Versuchen mit Zuckerrüben, Kartoffeln und Brauereigetreibende unterschiedliche Werte für  $k$  für die Startphase bis zum 4.-7. Tag und für die sich anschließende Phase angegeben (KANG & WEILAND 1993). Eine Studie zum Methanpotential von 54 Obst- und Gemüsereststoffen berechnet mit Hilfe der Exponential-Funktion Werte für  $y_{\max}$  und  $k$  für Obst in Höhe von  $0,18\text{-}0,73 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bzw.  $0,016\text{-}0,122 \text{ d}^{-1}$  und für Gemüse ähnlich hohe Werte von  $0,19\text{-}0,40 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bzw.  $0,053\text{-}0,125 \text{ d}^{-1}$  (GUNASEELAN 2004).

Empirische Kurvenanpassungen mit höherem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  sind die Hill-Funktion nach Gl. 14 (LINKE & SCHELLE 2000) sowie die Chapman-Funktion mit drei Parametern nach Gl. 15 (MÄHNERT ET AL. 2002A).



$$y(t) = y_{\max} \cdot \frac{t^b}{c^b + t^b} \quad \text{Gl. 14}$$

$$y(t) = y_{\max} \cdot (1 - e^{-b \cdot t})^c \quad \text{Gl. 15}$$

$y(t)$ :	Biogas-Summenkurve [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$y_{\max}$ :	maximal mögliche Biogasausbeute [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$t$ :	Zeit [d]
$b, c$ :	Koeffizienten der Kurvenanpassung

Bei Batch-Versuchen mit Schweinegülle wurden Summenkurven mit Lag-Phase und abwechselnd steilen und flachen Anstiegen bzw. bei der Darstellung der Biogasrate über die Zeit Kurven mit mehreren Zacken beobachtet. Diese werden durch die unterschiedlich schnell abbaubaren Komponenten der Gülle hervorgerufen. Ein für den Abbau von fünf Güllebestandteilen wie u.a. Säuren und schwer abbaubaren organischen Substanzen entwickeltes ComputermodeLL beschreibt dabei auf Grundlage der MONOD-Gleichung sehr gut die Versuchsergebnisse zur Schweinegülle-Vergärung (HOBSON 1985). Um die Vergärung von organischen Siedlungsabfällen besser beschreiben zu können, wurden parallel in Batch-Versuchen Stärke und hydrolysierte Hemicellulose unter meso- und thermophilen Bedingungen eingesetzt und deren Abbau ebenfalls gut über das MONOD-Modell charakterisiert (CONVERTI ET AL. 1999). Eine mögliche Modellerweiterung bei der Vergärung von Stärke ist die Berücksichtigung der Partikelgröße im Zeitverlauf als Einflussgröße auf den Anteil der hydrolysierten Stärke (SANDERS ET AL. 2000).

Bei Batch-Versuchen mit Rindermist zeigte die Anwendung der MONOD-, CONTOIS- und anderer Modelle, dass die Abhängigkeit der spezifischen Wachstumsrate der Bakterien von der Konzentration an abbaubarer oTS am besten durch die CONTOIS-Gleichung beschrieben werden kann (BEBA & ATALAY 1986). Ein anderes Modell zur Beschreibung der Methan-Summenkurve in Batch-Versuchen berücksichtigt auch die Lag-Phase, die wiederum vom Ammoniakgehalt während des Experimentes abhängt. Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Aktivität der methanogenen Archaea ließe sich dann gut durch eine modifizierte HALDANE-Gleichung beschreiben (LAY ET AL. 1998). Eine Gegenüberstellung von Modellen zur Substrat- und Produkthemmung durch Acetat und Propionat bei anaerober Vergärung in Batch-Versuchen zeigte, dass die Substrathemmung am besten durch ein Modell zur Hemmung durch undissoziierte Säuren beschrieben werden kann (MOSCHE & JORDENING 1999).

### 2.3.3 Kinetische Modelle zur kontinuierlichen Vergärung

Ähnlich wie bei der diskontinuierlichen Vergärung gibt es auch bei der kontinuierlichen Biogasgewinnung eine Reihe unterschiedlicher Herangehensweisen zur modellhaften Beschreibung der Kinetik. Zum einen kommen auch hier die genannten Modelle von MONOD, CONTOIS und HALDANE zum Einsatz. Eine Zusammenstellung von Literaturangaben stellt die jeweiligen Parameter für die acidogene und methanogene Phase sowie für Glukose und Fettsäuren bei unterschiedlichen Temperaturen gegenüber (JEYASEELAN 1997). Nach SIMEONOV (1999) können diese Modelle gut zur Prozesskontrolle und -optimierung genutzt werden. Speziell das Wachstum von *Methanosarcina barkeri* und die daraus folgende Biogasproduktion konnten bei der kontinuierlichen Vergärung eines Nährmediums mit Hilfe der bekannten kinetischen Zusammenhänge beschrieben werden (WANDREY & AIVASIDIS 1983). Eine Beurteilung des Temperatureinflusses kam zu dem Ergebnis, dass sich die Kinetik der Vergärung bei 35°C und 55°C sehr gut über eine modifizierte MONOD-Gleichung beschreiben lässt, während bei der Vergärung bei 70°C aufgrund der eintretenden Hemmung die HALDANE-Gleichung besser geeignet sei (LEPISTO & RINTALA 1999). Nach SAFLEY & WESTERMAN (1994) hingegen besteht bei der kontinuierlichen Vergärung ein linearer Zusammenhang zwischen der Methanausbeute und der Prozesstemperatur, wenn man gleiche Raumbelastungen zugrunde legt.

Eine Erweiterung des MONOD-Modells ordnet zwei Bakteriengruppen für zwei unterschiedlich schnell abbaubare organische Fraktionen jeweils voneinander abweichende Werte für  $\mu_{\max}$  und  $K_S$  zu (HOBSON 1983). In der Literatur wird davon ausgegangen, dass besonders die Reaktion von Essigsäure zu Methan das dynamische Verhalten des Biogasprozesses dominiert und daher diese Reaktion quantitativ beschrieben werden muss (GRAEF & ANDREWS 1974; MÄRKL & FRIEDMANN 2006). MÄRKL & FRIEDMANN (2006) postulieren, dass die Essigsäure hauptsächlich in ihrer undissoziierten Form die Methanproduktion beeinflusst, und zwar gemäß der bei Mikroorganismen üblichen MICHAELIS-MENTEN-Kinetik. Das Modell wurde um einen Hemmterm erweitert, bei dem die Propionsäure ebenfalls nur in ihrer undissoziierten Form berücksichtigt wird. Dies beruht auf Versuchen, bei denen die Anwesenheit von undissoziierter Propionsäure zur Verlangsamung der Methanbildung führte (WITTY & MÄRKL 1986). HILL ET AL. (1983) entwickelten zur Beschreibung der von organischen Säuren ausgehenden Hemmwirkung eine Funktion, bei der die spezifische Sterberate der Mikroorganismen von der maximalen spezifischen Sterberate, einer

Konstanten und dem Gehalt an organischen Säuren abhängt. Der Einsatz dieses Modells bei der Vergärung von Schweinegülle zeigte eine gute Übereinstimmung des Modells mit experimentellen Daten (DURAND ET AL. 1988).

Die mathematischen Modelle von GRAEF & ANDREWS (1973) und MOLETTA ET AL. (1986) dienten unter anderem als Grundlage für ein weiterentwickeltes dynamisches Simulationsmodell, welches den zeitlichen Verlauf von Betriebszuständen bei Änderung der Eingangsbedingungen simuliert und Betriebsgrenzen aufzeigt (BUSCH & SCHLÜTER 1999).

Viele dynamische Simulationsmodelle basieren auf komplexen stöchiometrischen Betrachtungen. So kann z.B. auf Grundlage der Stöchiometrie des anaeroben Abbaus von Glukose (vgl. Tab. 1) eine Matrix erstellt werden, die für die fünf Reaktionswege<sup>5</sup> und sieben stofflichen Komponenten Koeffizienten entsprechend der Massenverhältnisse enthält (DENAC ET AL. 1988). Diese Koeffizienten können als Größenordnung für die Ausbeuten der einzelnen Komponenten in erweiterten MONOD-Modellen dienen. Eine Weiterentwicklung des dynamischen Modells durch SIEGRIST ET AL. (1993) betrachtet die mesophile Vergärung von Klärschlamm unter besonderer Berücksichtigung des Acetatabbaus und des Einflusses von pH-Wert und Temperatur. Dabei wird das Augenmerk auf insgesamt 14 Reaktionswege und 18 stoffliche Komponenten gerichtet. Die Reaktionswege stellen die Biogasfreisetzung, sechs Abbauschritte von Biomasse, fünf Zersetzungsschritte der beteiligten Mikroorganismengruppen sowie zwei Schritte zur Berücksichtigung des pH-Wertes dar. Später dienten im erneut erweiterten Modell für die meso- und thermophile Vergärung von Klärschlamm drei weitere chemische Prozessschritte der Vorhersage des pH-Wertes (SIEGRIST ET AL. 2002). Es zeigte sich, dass die berechneten Daten zur Biogasproduktion sowie zur Acetat- und Propionatkonzentration im Reaktor außer bei sehr geringen mittleren Verweilzeiten sehr gut mit den experimentell ermittelten Ergebnissen übereinstimmen.

In den 1990er Jahren wurden die genannten Zusammenhänge auf die Vergärung von komplexen Substraten wie Rindermist und anderen organischen Abfällen übertragen. Dabei wurde aufgrund der pH-Wert-puffernden Gülle ein besonderes Augenmerk auf die Ammoniakhemmung gelegt (ANGELIDAKI ET AL. 1993). Während anfangs ein enzymatischer Hydrolyseschritt, vier bakterielle Abbauschritte und zwölf chemische Komponenten berücksichtigt wurden (ANGELIDAKI ET AL. 1993), erhöhten sich diese

---

<sup>5</sup> Für R2 aus Tab. 1 werden zwei Reaktionswege aufgestellt

später auf zwei bzw. acht Schritte und neunzehn Komponenten (ANGELIDAKI ET AL. 1999).

Da im Laufe der Zeit eine Vielzahl dynamischer Modelle zur Beschreibung der anaeroben Vergärung auf Basis von bio- und physikochemischen Prozessen entwickelt worden sind, gründete sich 1997 die „IWA-Arbeitsgruppe zur Modellierung der anaeroben Vergärung“. Diese verfasste im Jahre 2002 zur Vereinheitlichung das ADM1-Modell<sup>6</sup>, das insgesamt 19 Prozessschritte und 24 lösliche Komponenten berücksichtigt (BATSTONE ET AL. 2002). Seitdem wurden das ADM1-Modell oder Teile daraus bereits mehrfach auf komplexe Versuchsergebnisse angewandt (z.B. BATSTONE ET AL. 2003; BATSTONE & KELLER 2003; BLUMENSAAT & KELLER 2005; DE GRACIA ET AL. 2006; JEONG ET AL. 2005). Bei den beschriebenen dynamischen Modellen besteht jedoch in der Regel das Problem, dass die gemittelten Parameter als Konstanten eingesetzt werden und nicht für eine zeitnahe Prozesskontrolle geeignet sind (SIMEONOV ET AL. 1996).

Die genannten Modelle gehen zudem in der Regel von der Vergärung im Gleichgewichtszustand aus und berücksichtigen nicht den Einfluss der Raumbelastung  $B_R$  bzw. mittleren Verweilzeit  $t_m$ . Dieser wurde jedoch bereits 1978 in einem Modell zur Kinetik der Methanproduktion aus organischen Reststoffen im Gleichgewichtszustand auf Grundlage der CONTOIS-Gleichung beschrieben. In der einfachen Bemessungsgleichung (Gl. 16) lässt sich die Methanrate  $r_{CH_4}$  in Abhängigkeit von  $B_R$  und  $t_m$  berechnen, wenn die maximale Methanausbeute  $y_{CH_4}$ , die maximale spezifische Wachstumsrate der Mikroorganismen  $\mu_{max}$  sowie ein kinetischer Parameter  $b$  bekannt sind (CHEN 1983, HASHIMOTO 1982).

$$r_{CH_4} = y_{CH_4} \cdot B_R \cdot \left( 1 - \frac{b}{\mu_{max} \cdot t_m - 1 + b} \right) \quad \text{Gl. 16}$$

$r_{CH_4}$ :	Methanrate [ $d^{-1}$ ]
$y_{CH_4}$ :	maximal mögliche oTS-Methanausbeute [ $m^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$\mu_{max}$ :	maximale spezifische Wachstumsrate der Mikroorganismen [ $d^{-1}$ ]
$B_R$ :	oTS-Raumbelastung [ $kg \text{ m}^{-3} d^{-1}$ ]
$t_m$ :	mittlere Verweilzeit [d]
$b$ :	kinetischer Parameter [-]

<sup>6</sup> ADM1: IWA Anaerobic Digestion Model No. 1

Bei der Vergärung von Rinder- sowie Schweingülle konnte vereinfachend ein linearer Zusammenhang zwischen der Methanausbeute und der Raumbelastung ausgemacht werden (LINKE 1997), wobei die maximale Gasausbeute zusätzlich linear abhängig von der Substratkonzentration an oTS sei (RÜCKAUF ET AL. 1988). Bei anderen Versuchen wurde für die Vergärung von Schweingülle der Einfluss der Raumbelastung auf Prozessparameter sowie Stabilität und Leistung in einem UASB-Reaktor<sup>7</sup> untersucht. Dabei nahm mit zunehmender Raumbelastung die Leistungsfähigkeit exponentiell ab und gemäß einfacher Funktionsgleichungen die Methanrate, Ablaufkonzentration und mikrobielle Wachstumsrate zu (SANCHEZ ET AL. 2005).

Abschließend kann HILL (1983) zitiert werden, der die kinetischen Modelle zur Beschreibung der anaeroben Vergärung in drei Klassen teilt: Erstens in Modelle, die Reaktionen erster Ordnung für Gleichgewichtszustände zugrunde legen und damit von einfachen Ausgangsbedingungen ausgehen, jedoch aufgrund der Vereinfachungen ungenau sind und keine Vorhersagen für Prozessoptimierungen erlauben. Zweitens in Modelle, welche die Biogasproduktion über zehn bis 15 kinetische Parameter mit Hilfe der MONOD-Kinetik beschreiben. Diese sind deutlich genauer, die Bestimmung der Parameter ist für komplexe Substrate jedoch häufig sehr schwierig bis unmöglich. Drittens wird das Modell von CHEN und HASHIMOTO genannt, das bezüglich Komplexität und Genauigkeit zwischen den erstgenannten Gruppen einzuordnen sei.

---

<sup>7</sup> UASB für „upflow anaerobic sludge bed“

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Versuchsanlagen

#### 3.1.1 Diskontinuierliche Versuche (Batch-Gärtests)

Zur Ermittlung des Biogaspotentials ausgewählter Substrate dienten diskontinuierliche Versuche (Batch-Gärtests) im Labor-Maßstab mit einer Versuchsdauer von vier bis sechs Wochen. Dazu befanden sich 2 l Faulflaschen aus Polyethylen in einem temperaturgeregelten Wasserbad. Die Temperatur beträgt je nach Fragestellung 25°C (psychrophil), 35°C (mesophil) oder 55°C (thermophil) mit einer Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Jede Faulflasche eines Versuchsansatzes enthielt 1 oder 1,5 kg Impfgülle ( $m_i$ ) aus vorhergehenden Versuchen zur Gewährleistung eines stabilen Gärprozesses. Für jede Versuchsvariante wurde einmalig eine entsprechende Frischmasse des zu untersuchenden Substrates  $m_s$  mit dem oTS-Gehalt  $c_s$  hinzugegeben, so dass sich ein ausreichend hohes Impfgülle:Substrat-Verhältnis  $a_i$  (Gl. 17) von größer als 2 ergibt (GUNASEELAN 1997, HELFFRICH & OECHSNER 2003, LINKE & SCHELLE 2000). Bei Impfgüllen mit niedrigen oTS-Gehalten  $c_i$  können jedoch auch Werte von  $a_i$  in Höhe von 1 zugrunde gelegt werden, da zu geringe Substratzugaben eine zu geringe Biogasrate bewirken würden. Batch-Versuche mit Klee gras und Mais zeigten ebenfalls gute Versuchsbedingungen bei  $a_i$ -Werten von teilweise unter 1 (AMON ET AL. 2003). Der Einfluss von  $a_i$  auf die Abfallvergärung wurde anhand von drei  $a_i$ -Werten getestet, die sogar gleich oder kleiner waren als 0,03 (FERNANDEZ ET AL. 2001).

$$a_i = \frac{m_i \cdot c_i}{m_s \cdot c_s} \quad \text{Gl. 17}$$

$a_i$ :	Impfgülle:Substrat-Verhältnis
$m_i, m_s$ :	Frischmasse der Impfgülle bzw. des Substrates [kg]
$c_i, c_s$ :	oTS-Gehalt der Impfgülle bzw. des Substrates [%]

Bei jedem Versuchsansatz diene eine Kontrollvariante (Impfgülle ohne Substrat) der Erfassung möglicher Gasbildung aus dem Impfmateri al, die den zu untersuchenden Varianten bei jeder Messung abgezogen wird. Jedes Substrat wurde in der Regel als Doppelansatz parallel untersucht. Zur Erfassung der gebildeten Gasmenge ist jede Faulflasche mit einer Gasmaus aus Glas verbunden, die sich in einem Standzylinder mit NaCl-gesättigter Sperrflüssigkeit befindet (Abb. 7). Die produzierte Gasmenge wurde während der ersten Versuchsphase werktäglich erfasst und mit Angabe der Temperatur und des Luftdrucks notiert. In der zweiten Versuchsphase war ein Ablesen der

Gasmenge in mehrtägigen Abständen ausreichend. Nach Abschluß aller Batch-Versuche stellte sich heraus, dass die am ATB erzielten Gasausbeuten mit einem Kalibrierfaktor versehen werden müssen. Von den zwölf eingesetzten Glasmäusen wurde in neun Fällen der Faktor bestimmt und deren Mittelwert in Höhe von 77,8 % für die Korrektur der Ergebnisse herangezogen. Nach Ansammlung einer für eine Gasanalyse ausreichenden Gasmenge wurde diese über einen Dreiwege-Hahn abgelassen und hinsichtlich des Gehaltes an Methan, Kohlendioxid und Sauerstoff mit Hilfe eines Deponiegasmonitors<sup>8</sup> (Fa. ansyco, Karlsruhe)<sup>9</sup> analysiert.

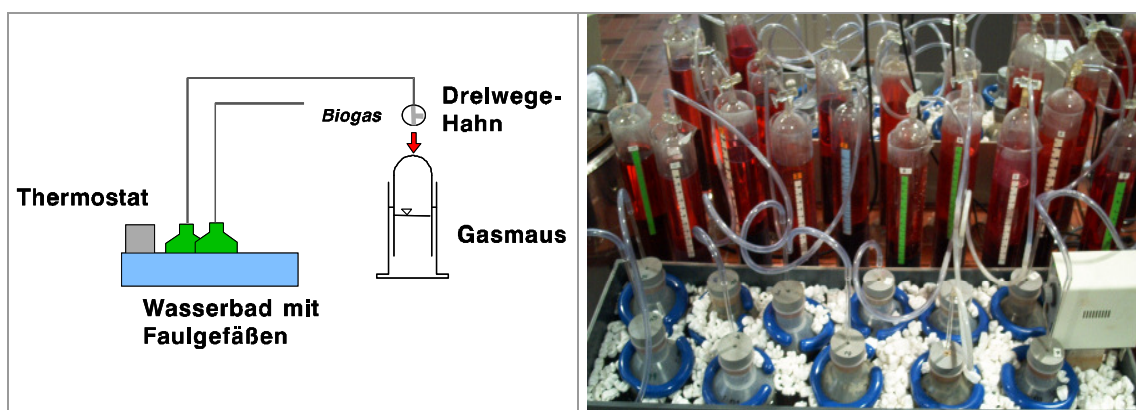


Abb. 7: Schematische Darstellung und Foto eines Batch-Versuchs

### 3.1.2 Kontinuierliche Versuche

Bei der kontinuierlichen Vergärung erfolgt eine stetige Substratzugabe, so dass das Verfahren wie in der Praxis beliebig fortgesetzt werden kann. Bei den Versuchen im Labormaßstab handelte es sich eigentlich um semi-kontinuierliche Vergärung, da die Zugabe portioniert nur einmal täglich erfolgte. Der Einfachheit halber wird im Folgenden jedoch von kontinuierlicher Vergärung gesprochen.

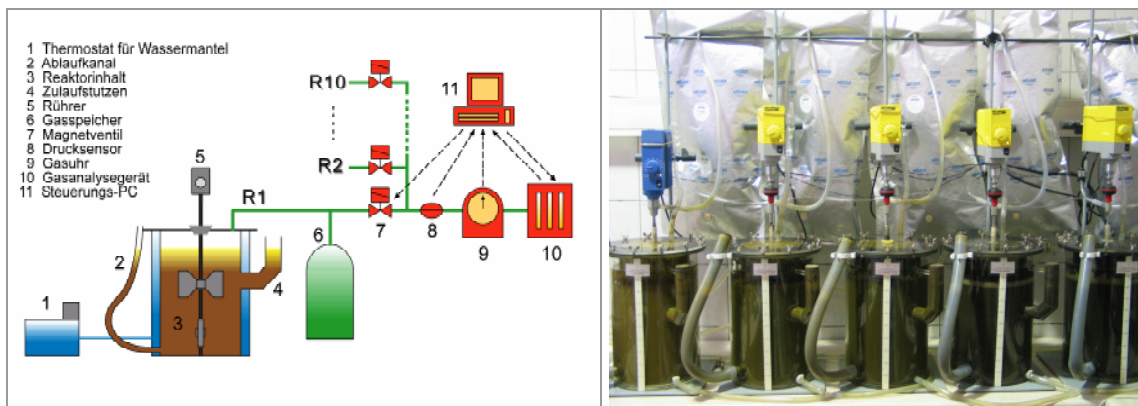
Für die Versuche wurden am ATB und an der BTN je zehn vollständig durchmischte Rührkesselreaktoren (CSTR) mit einem Nutzvolumen von 8 l eingesetzt (Abb. 8). Die Temperierung der Reaktoren auf 35°C (mesophiler Prozess) bzw. 55°C (thermophiler Prozess) erfolgte über thermostatbeheizte Wassermäntel, wobei ein Thermostat (1) jeweils fünf Reaktoren beheizte. Die Durchmischung des Reaktorinhaltes (3) wurde über zeitschaltuhrgesteuerte Rührwerke (5) *OST basic* (Fa. IKA, Staufen)<sup>10</sup> mit Stahl-

<sup>8</sup> Messprinzip: Infrarotabsorption für Methan und Kohlendioxid bei selektiven Wellenlängen, elektrochemische Zelle für Sauerstoff. Genauigkeit bei 5-25 Vol-%:  $\pm 1,0$  %; bei 15-100 Vol-%:  $\pm 3,0$  %.

<sup>9</sup> <http://www.ansyco.de>

<sup>10</sup> <http://www.ika.de>

Rührstäben gewährleistet. Die Rührstäbe drehten sich frei in einer in den Reaktorinhalt eintauchenden Rührerhülse. Die jeweils in zwei unterschiedlichen Höhen angebrachten doppelten Plexiglas-Rührblätter wurden während der mesophilen Versuchsphase teilweise den substratspezifischen Anforderungen angepasst. So wurden bei den Monovergärungen und den Kovergärungen mit 67 % NawaRos bei zunehmenden Raumbelastungen die großflächigen Rührblätter (8 x 7 cm) gegen schmale Metallstreifen (1 x 6 cm) ausgewechselt, um den Widerstand bei höherer Viskosität zu verringern. Bei der Rübenvergärung entstand bei höheren Raumbelastungen aufgrund des frei werdenden CO<sub>2</sub> eine so große Schaummenge, dass diese teilweise aus der Rührerhülse austrat. Um dies zu vermeiden, wurden zusätzlich zu den schmaleren Rührblättern zwei mal zwei konisch aufeinander zulaufende Metallplatten (5 x 5 cm) über der Oberfläche des Reaktorinhaltes am Rührstab befestigt. Dadurch konnte die Schaumschicht verdichtet werden. Da sich die so angepassten Rührer bewährten, wurden diese bei der thermophilen Vergärung von Anfang an eingesetzt. Das Rühren erfolgte in den ersten Monaten eines Versuchs jeweils stündlich für 15 Minuten im Drehzahlbereich von 50-100 min<sup>-1</sup>. Bei den Vergärungen von Maissilage und Roggen-GPS wurde die Rührhäufigkeit bei höherer Raumbelastung verdoppelt. In den letzten Monaten eines Versuches wurde bei allen Reaktoren mindestens zweimal stündlich für je 15 Minuten bzw. dauerhaft gerührt.



**Abb. 8: Schematische Darstellung und Foto der kontinuierlich betriebenen Laboranlage**

Die Substrate wurden an sechs Tagen je Woche einmal täglich in der Zeit zwischen 8:00 und 10:00 Uhr über einen in halber Höhe angebrachten und in den Fermenterinhalt eintauchenden Zulaufstutzen (4) zugegeben. Dazu wurde dem Reaktor zuvor über einen Ablaufkanal aus Gummi (2) Fermenterinhalt zum Anmaischen des Substrates sowie für weitere Versuche bzw. Analysen entnommen. Von der Abnahmemenge wurde nach der



Zugabe wieder so viel Reaktorablauf in den Reaktor gegeben, dass sich der gleiche Volumenpegel wie zuvor einstellte.

Zur Erfassung der Gasmenge und -zusammensetzung des jeweils produzierten Biogases diente eine automatische, prozessgesteuerte Datenerfassung. Dazu wurde das Biogas für jeden Reaktor in einem Gasbeutel (6) vor einem außerhalb der Messung geschlossenem Magnetventil (7) gespeichert. Die Ausgänge aller 2/2-Wege-Klein-Magnetventile *Type 6013* (Fa. Bürkert, Ingelfingen)<sup>11</sup> mündeten zusammen mit einem Drucksensor (8) *MPX 2010 DP* (Fa. Conrad, Hirschau)<sup>12</sup> über PVC-Schläuche in der Zuleitung zur Gasuhr (9). Der Ausgang dieses Trommelgaszählers *TG 1/5* (Fa. Ritter, Bochum)<sup>13</sup> führte wiederum zum Gasanalysegerät *SSM 6000* (Fa. Pronova, Berlin)<sup>14</sup>. Ein PC-gesteuerter Microcontroller ermöglichte die zyklisch wiederkehrende Gasmengenerfassung wahlweise mit und ohne Gasanalyse in wählbaren Zeitabständen. Die Magnetventile wurden dazu alle 12 bis 48 Stunden nacheinander, in der Regel um 12:00 Uhr beginnend, geöffnet. Zeitgleich setzten die Bypass-Pumpe des Analysegerätes sowie gegebenenfalls die Analysenpumpe ein. Erstere pumpte das Biogas aus dem jeweils geöffneten Gasbeutel durch die Gasuhr. Diese sendete über einen Analogausgang Impulse entsprechend der Gasmenge an den Microcontroller. Parallel hierzu erzeugte der Drucksensor analog zur Differenz zwischen Umgebungs- und Systemdruck eine Spannung. Bei geleertem Gasbeutel und entsprechendem Unterdruck fiel die Spannung ab, das Ventil wurde geschlossen, und die Bypass-Pumpe wurde durch den Microcontroller bei Erreichen eines definierten Grenzwertes abgeschaltet. Ein Protokoll mit den reaktorspezifischen Angaben zu Pumpdauer, Durchflussgeschwindigkeit, Druckdifferenz, Gasmenge sowie die im Gasanalysegerät gespeicherten Gaszusammensetzungen des Biogases wurden an den PC ausgegeben und dort ausgewertet. Gasanalysen wurden in der Regel ein bis zwei mal wöchentlich durchgeführt. Bei einer Gaszusammensetzung mit Sauerstoffgehalt von über 1 % wurden die Daten nicht ausgewertet, da in diesen Fällen für eine Gasanalyse vermutlich nicht ausreichend Biogas produziert worden ist. In diesem Fall zieht das Gasanalysegerät Luft an. H<sub>2</sub>S-Gehalte von 0 ppm wurden ebenfalls ignoriert, da in diesen Fällen vermutlich der sensiblere H<sub>2</sub>S-Sensor ausgefallen war. Ähnliche Verfahren der Gasspeicherung in Gasbeuteln und Abpumpen durch eine Gasuhr sind auch in der Literatur zu finden (STEWART ET AL. 1984).

---

<sup>11</sup> <http://www.buerkert.de>

<sup>12</sup> <http://www.conrad.de>

<sup>13</sup> <http://www.ritter.de>

<sup>14</sup> <http://www.pronova.de>

## 3.2 Versuchsdurchführung

### 3.2.1 Diskontinuierliche Versuche (Batch-Gärtests)

Die Batch-Versuche an den beiden Instituten ATB und BTN dienten der Ermittlung des Biogaspotentials der in den kontinuierlichen Versuchen eingesetzten Substrate (Tab. 6). Dabei wurde auch der Einfluss der Temperatur berücksichtigt, und es wurden Batch-Versuche bei 25°C, 35°C und 55°C durchgeführt. Um die Repräsentanz der eingesetzten Mais- und Roggensilagen zu testen, wurden die Gasausbeuten von Silage aus jeweils unterschiedlichen Landwirtschaftsbetrieben im Batch-Gärtest analysiert. Für Rübensilage lagen keine vergleichbaren Silagen aus landwirtschaftlichen Betrieben vor.

**Tab. 6: Versuchsdaten zu den Batch-Versuchen**

Ansatz	Zeitraum	Untersuchung	Anzahl Varianten	Prozess
Batch 1 ATB	19.04.04- 04.06.04	Drei Kosubstrate je frisch und gefroren für kont. mesophile Vergärung	12	mesophil
Batch 2 ATB	29.06.04- 09.08.04	Rindergülle aus erster sowie frischer und gefrorener zweiter Lieferung für kont. mesophile Vergärung	6	mesophil
Batch 3 ATB	09.08.04- 27.09.04	Vier unterschiedliche Maissilagen von Betrieben aus Fehrbellin, Groß Kreutz, Nordhausen <sup>15</sup> und Oehna	8	mesophil
Batch 4 ATB	27.09.04- 06.12.04	Zwei Roggen-GPS aus Dolgeln: Ernte 2003 <sup>16</sup> und Ernte 2004 sowie frische und gefrorene Roggen-GPS aus Liessow <sup>17</sup>	8	mesophil
Batch 5 ATB	08.11.04- 08.12.04	Rindergülle aus erster (einfacher Ansatz), zweiter und dritter Lieferung für kont. mesophile Vergärung	5	mesophil
Batch 6 ATB	06.06.05- 04.07.05	Drei Kosubstrate jeweils mit mesophiler <sup>18</sup> und thermophiler <sup>19</sup> Impfgülle für kont. thermophile Vergärung	12	thermophil
Batch 7 ATB	05.07.05- 23.08.05	Rindergülle gefroren und frisch aus dritter sowie frisch aus vierter Lieferung für kont. thermophile Vergärung	6	thermophil
Batch 8 ATB	29.08.05- 05.12.05	Maissilage und Rindergülle (je dreifacher Ansatz) für kont. psychrophile Vergärung sowie Rübensilage und Roggen-GPS (je doppelter Ansatz)	10	psychrophil
Batch 9 BTN	15.06.06- 14.07.06	Drei Kosubstrate und Schweinegülle für kont. mesophile Vergärung	8	mesophil

In der Regel wurde jedes Substrat als Doppelbestimmung zweifach angesetzt.

<sup>15</sup> Maissilage, die zeitgleich für kontinuierliche Versuche eingesetzt wurde

<sup>16</sup> Roggen-GPS, die in den ersten fünf Wochen für mesophile kont. Vergärung am ATB eingesetzt wurde

<sup>17</sup> Roggen-GPS, die zeitgleich für kontinuierliche Versuche eingesetzt wurde

<sup>18</sup> mesophile Impfgülle aus vorhergehenden Batch-Versuchen bei 35°C

<sup>19</sup> als thermophile Impfgülle je 2 kg gesiebter Reaktorablauf aus den kontinuierlich betriebenen Reaktoren mit 67 % bzw. 100 % Rindergülle bei thermophiler Vergärung bis 06.06.2005

### 3.2.2 Kontinuierliche Versuche

Die semi-kontinuierlichen Versuche wurden als Langzeit-Versuche durchgeführt, um praxisnah den Einfluss der Raumbelastung auf die Biogasausbeute zu untersuchen. Um darüber hinaus die Bedeutung der Temperaturstufe zu ermitteln, wurden die Versuche im ersten Versuchsjahr (2004) bei 35°C (mesophil) und im zweiten Jahr (2005) bei 55°C (thermophil) durchgeführt. Je Institut wurden zehn Reaktoren (R1-R10) eingesetzt, so dass drei NawaRos jeweils in Monovergärung sowie als Kovergärung in zwei Mischungen mit Gülle untersucht werden konnten. Die Mischungsverhältnisse NawaRo zu Gülle betrugen dabei 1:2 bzw. 2:1 auf der Basis von oTS. Demnach bestand die oTS einer Mischung jeweils aus 33 % bzw. 67 % aus dem NawaRo. Als NawaRos kamen Silagen aus Mais, Rüben und Roggen als Ganzpflanze zum Einsatz. Als zehnte Variante wurde als Kontrolle reine Gülle ohne Zusatz von Kosubstraten eingesetzt. Dabei handelte es sich am ATB um Rindergülle und an der BTN um Schweinegülle. Diese bildeten auch jeweils das Grundsubstrat bei den Kovergärungs-Varianten.

Um den Einfluss der Raumbelastung auf die Biogasausbeute zu ermitteln, wurde diese am ATB bei den Kovergärungs-Varianten von ca. 0,7 auf bis zu 6 (mesophil) bzw. 4,3 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> (thermophil) gesteigert. Die Monovergärungs-Varianten wurden bis zur jeweiligen Grenzbelastung durchgeführt, d.h. bis zu einer sehr ausgeprägten oder vollständigen Hemmung des Prozesses. Raumbelastungen von 1 und 2 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> wurden jeweils über einen Zeitraum von durchschnittlich zwölf Wochen beibehalten, während bei höheren Raumbelastungen fließende Übergänge vorliegen. Dies entsprach einem Gesamtzeitraum für die Versuche von 42 Wochen im ersten bzw. 49 Wochen im zweiten Jahr.

An der BTN wurden die mesophilen Versuche (1. Jahr) ebenfalls 49 Wochen durchgeführt. Die Gasausbeuten wurden jedoch erst nach einer 18-wöchigen Startphase bei einer oTS-Raumbelastung von 1 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> ausgewertet. Ab diesem Zeitpunkt wurde die automatisierte Gasmesstechnik (vgl. Kap. 3.1.2) eingeführt, so dass die Ergebnisse an beiden Instituten nun vergleichbar waren. Die Raumbelastung wurde in allen Fällen auf etwa 3,5 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> gesteigert. Die Dauer der thermophilen Versuche (2. Jahr) betrug bis zu 50 Wochen. Die Gasausbeuten konnten jedoch nur bei den Monovergärungs-Varianten ausgewertet werden (s. Kap. 4.2.1). Dabei betrugen die maximalen Raumbelastungen bei Maissilage 3,6, bei Rübensilage 5,3 und bei Roggen-GPS 3,1 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Eine Übersicht fasst die untersuchten Einflüsse auf die Biomethanisierung mit den jeweiligen Einsatzbereichen und Faktorausprägungen zusammen (Tab. 7).

**Tab. 7: Untersuchte Variablen bei der kontinuierlichen Vergärung**

<b>Einflussgröße</b>	<b>Einsatzbereich</b>	<b>Faktor</b>
Grundsubstrat	ATB BTN	Rindergülle Schweinegülle
Temperaturbereich	1. Jahr (2004) 2. Jahr (2005)	mesophil (35 °C) thermophil (55 °C)
Raumbelastung	Jan. - März April - Juni Juli - Sep. Okt. - Dez.	1 kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> 2 kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> 3 kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> über 3 kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>
Kosubstrat	Reaktor 1-3 Reaktor 4-6 Reaktor 7-9 Reaktor 10	Maissilage Gehaltsrübensilage Roggen-GPS Reine Gülle
Anteil Kosubstrat	Reaktor 1, 4, 7, 10 Reaktor 2, 5, 8 Reaktor 3, 6, 9	100 % 67 % 33 %

Zusätzlich zu den vier kontinuierlichen Versuchsreihen am ATB und an der BTN im mesophilen und thermophilen Bereich mit jeweils zehn Reaktoren wurden am ATB zwei kontinuierliche Versuche mit Maissilage als Monosubstrat und Rindergülle bei 25°C (psychrophil) durchgeführt. Dadurch wurde der Einfluss einer dritten Temperaturstufe berücksichtigt. Es wurden zwei Reaktoren eingesetzt, die baugleich zu denen aus der oben genannten Laboranlage (Abb. 8) waren. Die Erfassung der Gasmenge erfolgte jedoch nicht automatisiert, sondern über tägliches Ablesen des Zählerstandes eines hinter dem Reaktor angebrachten Trommelgaszählers *TG 1/5* (Fa. Ritter, Bochum). Ein am Ausgang der Gasuhr befestigter Gasbeutel sammelte das produzierte Biogas, so dass in regelmäßigen Abständen die Gaszusammensetzung über ein zweites Gasanalysegerät *SSM 6000* (Fa. Pronova, Berlin) bestimmt werden konnte. Die Versuchszeit betrug 47 Wochen (06.2004-05.2005) und beinhaltete eine Steigerung der Raumbelastung von 0,5 bis 1,9 bzw. 1,8 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> bei der Vergärung von Maissilage und Rindergülle.

### 3.3 Analysemethoden

Die chemischen Parameter der Ausgangs- und Endsubstanzen wurden am ATB und an der BTN nach den folgenden Verfahren analysiert. Bei den als Doppelbestimmung durchgeführten Analysen wie organische Säuren, C:N, Phosphor (P), Rohprotein und Rohfaser werden die Mittelwerte angegeben.

#### pH-Wert, Leitfähigkeit

Am ATB wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit mittels pH-Meter *Multilab 540* (Fa. WTW GmbH, Weilheim)<sup>20</sup> und an der BTN der pH-Wert mittels pH-Meter *Methron 692* bestimmt. Prinzip der pH-Wert-Messung ist die Erfassung der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration mittels Spannungsdifferenz zwischen zwei Elektroden. Die elektrische Leitfähigkeit wird über einen Widerstand gemessen. Die NawaRos wurden zur Probenaufbereitung im Verhältnis 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt und 15 Minuten geschüttelt.

#### Trockensubstanz und organische Trockensubstanz

Als Probenaufbereitung für einige Analysen wird eine Trockensubstanz benötigt, bei der ein möglichst geringer Anteil an flüchtigen Stoffen wie Kohlensäure, Alkohole, ätherische Öle etc. entwichen ist. Dazu wird die Probe im Trockenschrank 48 Stunden bei 60°C getrocknet und auf 2 mm Größe vermahlen. Die getrocknete Probe wird gewogen und durch die Einwaagemenge dividiert, um den TS-Gehalt bei 60°C (TS<sub>60</sub>) zu erhalten. Um auch die verbleibende Menge an Wasser im Substrat zu eliminieren, wird die TS<sub>60</sub> im Trockenschrank bei 105°C über fünf Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (TS<sub>105</sub>). Der Aschegehalt (XA) wird wiederum durch vierstündige Veraschung der TS<sub>105</sub> im Muffelofen bei 550°C ermittelt. Der oTS-Gehalt bezogen auf TS ist die Differenz von TS<sub>105</sub> und XA.

#### Organische Säuren

Der Nachweis von wasserdampfgefährlichen organischen Säuren (org. Sr.) mit einem bis sechs Kohlenstoffatomen (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) erfolgt durch Wasserdampfdestillation und anschließender Titration. Dazu werden die Säuren aus der frischen Probe durch Zugabe von 85%-iger Phosphorsäure und Destillation mittels *Vapodest 20* (Fa. Gerhardt, Bonn)<sup>21</sup> extrahiert. Der Gehalt an Säuren wird als Essigsäureäquivalent über den Verbrauch an NaOH bei Titration gegen Phenolphthalein bestimmt. Am ATB erfolgt

<sup>20</sup> <http://www.wtw.com>

<sup>21</sup> <http://www.gerhardt.de>

nach der Destillation keine Abtrennung des Kohlenstoffdioxids, so dass bei dieser Methode das zum Beispiel in Gärrückständen enthaltene  $\text{CO}_2$  als Säure ausgewiesen wird. Nach eigenen Erfahrungen im Vergleich mit Ergebnissen aus der gaschromatographischen Bestimmung kann dieser Anteil ca.  $2 \text{ g kg}^{-1}$  ausmachen. An der BTN erfolgt das Vertreiben der gelösten Gase nach der Destillation durch 10-minütiges Kochen am Rückflusskühler.

Zur Bestimmung des Säurespektrums wird die Gaschromatographie (GC) mit Hilfe des *GC 8000* (Fa. Fisons Instruments, Egelsbach)<sup>22</sup> eingesetzt. Es werden der Gehalt an Gesamtsäuren als Essigsäureäquivalent sowie je nach Vorkommen unterschiedliche Einzelsäuren ausgegeben. Dies können Essigsäure (ES), Propionsäure (PS), i-Butter-, Butter-, i-Valerian-, Valerian- und Capronsäure sein. Der Milchsäuregehalt wird mit Hilfe der Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (HPLC) mit einem HPLC-Analysator (Fa. Dionex, Idstein)<sup>23</sup> ermittelt. Zur Probenaufbereitung für die GC-Bestimmung wird die frische Probe mit 85%-iger Phosphorsäure versetzt, zentrifugiert und gefiltert.

Der Gehalt an organischer Substanz ergibt sich rechnerisch aus dem Gehalt an oTS, wasserdampfgefährlicher organischer Säuren sowie Milchsäure.

### Stickstoff

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs ( $N_{\text{ges}}$ ) erfolgt bei getrockneten Substraten aus der  $\text{TS}_{60}$  über einen CNS-Elementaranalysator *Vario EL* (Fa. elemental, Hanau)<sup>24</sup>. Dabei werden die Proben in reinem Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsgase vollständig oxidiert. Das Gasgemisch wird über drei Adsorptionssäulen geleitet, die in der Reihenfolge  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  spezifisch binden. Die gewünschten Messkomponenten werden mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Als Ergebnis kann neben  $N_{\text{ges}}$  das Verhältnis C:N angegeben werden.

Bei flüssigen Proben wie Gülle erfolgt die Bestimmung von  $N_{\text{ges}}$  nach Kjeldahl ( $N_{\text{Kjel}}$ ). Es werden hierbei alle Formen des Stickstoffs als Summe aus dem organisch gebundenem N, dem Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-N ermittelt. Durch einen schwefelsauren Aufschluss wird N aus Eiweißen, Harnstoff, Amiden, Aminen, Ammoniumsalzen, Nitraten (zu 50-80 %) etc. in Ammoniumsulfat umgewandelt. Dieses wird nach der Alkalisierung mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation in eine Vorlage aus Borsäure

<sup>22</sup> Änderung des Firmennamens in Thermo Electron S.p.A: <http://www.ceinstruments.com>

<sup>23</sup> <http://www.dionex.com/en-us/index.html>

<sup>24</sup> <http://www.elementar.de/cms/index.html>

überführt und über Titration bestimmt. Die Destillation erfolgt am ATB mittels *Vapodest 30* (Fa. Gerhardt, Bonn) und an der BTN mittels *Destillation Unit* (Fa. Büchi, Essen)<sup>25</sup>. Die Kjeldahl-Methode lässt sich auch für getrocknete Proben anwenden, beinhaltet jedoch größere Fehlerquellen, so dass im Folgenden  $N_{\text{Kjel}}$  nur für Gülle und Gärrückstände angegeben wird. Ein Vergleich der mit getrockneten Proben durchgeführten Analysen mit dem CNS-Elementar-Analysator sowie nach Kjeldahl zeigen jedoch eine sehr hohe Übereinstimmung beider Methoden. Der Rohprotein-Gehalt (XP) ergibt sich durch Multiplikation von  $N_{\text{ges}}$  mit dem Faktor 6,25.

Ammonium-Stickstoff  $\text{NH}_4\text{-N}$  ist sehr leicht flüchtig und deshalb in der Analyse von  $N_{\text{ges}}$  nach Kjeldahl kaum enthalten. Bei der Bestimmung wird Ammonium durch Zugabe von Magnesiumoxid in Ammoniak umgesetzt und mittels Wasserdampfdestillation mit *Vapodest 20* (Fa. Gerhardt, Bonn) in eine Vorlage aus Borsäure überführt. Die quantitative Erfassung erfolgt über Rücktitration mit Schwefelsäure.

### **Phosphor, $\text{PO}_4\text{-P}$ und Kalium**

Zur Probenaufbereitung bei der Phosphor-Bestimmung erfolgt ein schwefelsaurer Aufschluss wie bei der Kjeldahl-Methode. Im Anschluss wird P mit Molybdat-Vanadat in der salpetersauren, ammonhaltigen Lösung photometrisch mit dem Spektralphotometer *Cadas 200* (Fa. Hach Lange, Düsseldorf)<sup>26</sup> gemessen.

Phosphat-Phosphor ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) und Kalium werden über die Doppellactat-Methode bestimmt, bei der die getrocknete Probe mit einer Calciumlactat-Lösung versetzt, extrahiert und filtriert wird. Anschließend wird P mittels der Molybdän-Blau-Methode und K mittels Atom-Adsorptions-Spektroskopie (AAS) im verdünnten Extrakt bestimmt. Die AAS erfolgt mit dem AAS *Vario 6* (Fa. analytik jena, Jena)<sup>27</sup>

### **Eisen, Kupfer und Zink**

Die Nährstoffe Eisen (Fe), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) werden mittels AAS bestimmt. Dazu wird die  $\text{TS}_{60}$  der Probe mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt und in der Mikrowelle aufgeschlossen.

---

<sup>25</sup> <http://www.buechigmbh.de>

<sup>26</sup> <http://www.hach-lange.de>

<sup>27</sup> <http://www.analytik-jena.de>

## Zucker

Für den quantitativen Nachweis von Mono- und Disacchariden werden Fructose, Glucose und Saccharose aus der getrockneten Probe mit Carrez ausgefällt und über die HPLC (Fa. Dionex, Idstein) detektiert.

## Rohfaser

Zur Ermittlung des Rohfaser-Gehaltes (XF) wird der Gehalt an säure- und alkaliunlöslichen organischen Bestandteilen in der Probe bestimmt. Dazu wird die bei 60°C getrocknete Probe in der Extraktionsanlage *Fibertec 2010* (Fa. Foss, Rellingen)<sup>28</sup> mit siedender Schwefelsäure und siedender Natronlauge behandelt. Anschließend wird der Rückstand durch gesinterte Glasfilter abgetrennt, gewaschen, getrocknet, gewogen und bei 500-550°C verascht. Der beim Veraschen auftretende Masseverlust entspricht dem Rohfasergehalt der Probe.

## Rohfett

Rohfett (XL) wird im internationalen Standardverfahren nach Soxhlet oder Weibull-Stoldt bestimmt. Dabei werden die Fette mit Pentrolbenzin nach vorheriger Hydrolyse mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur extrahiert. Nach Abdampfen des Extraktionsmittels wird der Rohfettrückstand gravimetrisch bestimmt.

## Dichte und Viskosität

Im Rahmen einer rheologischen Untersuchung der Reaktorabläufe wird die Dichte  $\rho$  mit einem Pyknometergefäß in der Größe 50 ml bestimmt. Die Viskosität wird anhand der Fließkennwerte Konsistenzfaktor K, Fließexponent m sowie Koeffizient der inneren Reibung bzw. Scheinviskosität  $\eta_s$  beschrieben. Darüber hinaus werden Fließkurven bei Umgebungstemperatur von 20°C sowie den angewandten Prozesstemperaturen der kontinuierlichen Vergärung 35°C und 55°C entwickelt. Bei der Fließkurve wird die Schubspannung  $\tau$  in Abhängigkeit von dem Schergradienten  $\gamma_N$  dargestellt. Die Reaktorabläufe sind grobdispers und zeigen in der Regel ein nicht-Newtonsches Fließverhalten, das mit Hilfe des Ostwald-de-Waele-Fließgesetzes (Gl. 18) beschrieben werden kann. Um das Fließverhalten qualitativ zu bewerten wird  $\eta_s$  auf eine konstante Schergeschwindigkeit ( $\gamma_N = 100 \text{ s}^{-1}$ ) bezogen (Gl. 19).

---

<sup>28</sup> <http://www.foss.dk>



$$\tau = K \cdot \gamma_N^m \quad \text{Gl. 18}$$

$$\eta_s = \frac{\tau}{\gamma_N} \quad \text{Gl. 19}$$

$\tau$ :	Schubspannung [Pa]
$K$ :	Konsistenzfaktor [Pa s]
$\gamma_N$ :	Schergeschwindigkeit [ $s^{-1}$ ]
$m$ :	Fließexponent
$\eta_s$ :	Scheinviskosität [Pa s]

Die Messung der Fließkennwerte erfolgt mit Hilfe des Rotationsviskosimeters *MC1/RM300* (Fa. Physica/Rheotec, Radeburg)<sup>29</sup> mit Zylindersystemen Z10 / Z11 (Spaltweiten: 4 / 8 mm).

---

<sup>29</sup> <http://www.rheotec.de>

### 3.4 Substrate

#### 3.4.1 Impfmaterialien und Gärrückstände

##### Impfmaterialien

Die bei den Batch-Versuchen eingesetzten Impfgüllen (IG) stammten in der Regel aus vorhergehenden Versuchen und wurden hinsichtlich ihres pH-Wertes und Gehalts an organischen Säuren analysiert, um einen Vergleich zum Versuchende bezüglich der Prozessstabilität zu ermöglichen (Tab. A 1). Darüber hinaus wurden TS und oTS bestimmt, um  $a_i$  (Gl. 17) ermitteln zu können.

Zu Beginn jedes kontinuierlichen Versuches wurden die Laborreaktoren mit Impfgülle befüllt, damit die Biomethanisierung sicher und schnell einsetzen konnte. Dieses methanogene Impfmateriale war Ablauf aus Praxis-Biogasanlagen, die bei mesophilen Temperaturen betrieben wurden. Vor den mesophilen Versuchsreihen wurde das Impfmateriale in die Reaktoren gefüllt, auf 35°C temperiert und einige Tage gelagert, bis nur noch sehr geringe Mengen Biogas gebildet wurden. Bei den thermophilen Versuchen wurden ebenfalls Reaktorabläufe aus mesophil betriebenen Biogasanlagen eingesetzt, da keine entsprechenden Biogasanlagen in der Praxis gefunden werden konnten, die thermophil auf Basis von Rinder- und Schweinegülle nur NawaRos einsetzen. Die mesophilen Reaktorabläufe wurden in einem 100 l Tank (ATB) bzw. in den Reaktoren (BTN) 14 Tage bei 55°C gelagert, um eine thermophile Mikroorganismenkultur für den Versuchsbeginn zu entwickeln.

Die am ATB eingesetzte Impfgülle stammte aus der Biogasanlage der *Rhinmilch GmbH* bei Fehrbellin<sup>30</sup>, die auf Basis von Rindergülle betrieben wurde und als Kosubstrate Mais- und Grassilage einsetzte. Die an der BTN eingesetzte Impfgülle wurde der Biogasanlage der *Van Asten Tierzucht Nordhausen GmbH & Co KG* in Nordhausen<sup>31</sup> entnommen. Diese Biogasanlage wurde auf Basis von Schweinegülle mit Zusatz von Maissilage und Roggenmehl betrieben. Die Analysenergebnisse der eingesetzten Impfgüllen sind in Tab. 8 dargestellt. Für Ammonium-Stickstoff  $\text{NH}_4\text{-N}$ , Gesamtstickstoff nach Kjeldahl  $\text{N}_{\text{Kjel}}$  und P sind die Mittelwerte der ersten Ablaufprobe aus den zehn Reaktoren angegeben.

<sup>30</sup> Substrateinsatz: 110 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> Rindergülle + 3,2 t d<sup>-1</sup> Silage; Kapazität: Lagerbecken: 25.000 m<sup>3</sup>, Reaktor: 5.080 m<sup>3</sup>, Gasspeicher: 500 m<sup>3</sup>; Betriebsweise: einstufig; mesophil bei 37°C; BHKW-Leistung: 312 kW<sub>el</sub>, 824 kW<sub>th</sub> (<http://www.brandenburgenergie.de/bbenergie/energieatlas/biogas/index.cfm>)

<sup>31</sup> Substrateinsatz: 68.000 m<sup>3</sup> pro Jahr Schweinegülle von 58.000 Schweinen, nachwachsende Rohstoffe; Kapazität: Zwei Reaktoren à 8.000 m<sup>3</sup>; Betriebsweise: mesophil bei 37°C; BHKW-Leistung: 1,4 MW<sub>el</sub> (<http://www.btn-biotechnologie.de/referenzen03.html>)

**Tab. 8: Analysenergebnisse der eingesetzten Impfgüllen**

Impfgülle auf Basis von	Eingesetzt für Prozess	pH	LF [mS cm <sup>-1</sup> ]	TS [%]	oTS [% TS]	NH <sub>4</sub> -N [g kg <sup>-1</sup> ]	N <sub>Kjel</sub> [g kg <sup>-1</sup> ]	P [g kg <sup>-1</sup> ]	org. Sr. [g kg <sup>-1</sup> ]
Rindergülle (ATB)	mesophil	7,7	19,9	5,5	74,0	2,1	3,8	0,55	2,6
Rindergülle (ATB)	thermophil	8,0	20,1	4,0	69,8	2,1	3,2	0,32	2,1
Schweinegülle (BTN)	mesophil	8,2	--	4,4	63,6	4,6	4,7	--	1,0
Schweinegülle (BTN)	thermophil	8,2	--	4,9	72,0	2,1	3,2	--	0,5

## Gärrückstände

Bei den Batch-Versuchen wurde nach Versuchsabschluss jeweils eine homogene Probe auf pH, LF, TS, oTS und Anteil organischer Säuren analysiert, um den Abschluss des Gärprozesses zu beurteilen. Bei der kontinuierlichen Vergärung wurde einmal wöchentlich<sup>32</sup> der am selben Tag entnommene Reaktorablauf jedes Reaktors auf pH, LF, TS, oTS, NH<sub>4</sub>-N, N<sub>Kjel</sub> und Anteil organischer Säuren mittels Wasserdampfdestillation untersucht. Darüber hinaus erfolgten in 14-tägigen Abständen Analysen bezüglich des Gehaltes an Phosphor. Stieg bei den Versuchen am ATB der Gehalt an über Wasserdampfdestillation ermittelten organischen Säuren im Reaktor deutlich an, so wurde der Anteil zusätzlich anhand der zeitaufwändigeren, aber genaueren Gaschromatographie bestimmt.

Mit den Abläufen aus den Monovergärungen sowie der Vergärung der reinen Rindergülle am ATB wurden nach Abschluss einer Versuchsphase bei ganzzahliger Raumbelastung zusätzliche Analysen durchgeführt. Dabei handelte es sich um das Doppellactat P/K sowie die Nährstoffe Eisen, Kupfer und Zink. Da die Gärrückstände in der Praxis gerührt, gepumpt und transportiert werden müssen, spielen auch die Dichte und Viskosität eine Rolle. Am ATB wurden deshalb bei der mesophilen und thermophilen Vergärung jeweils nach einer Raumbelastung von 2 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> sowie nach Versuchs- rheologische Untersuchungen mit den über einen etwa einmonatigen Zeitraum angesammelten Abläufen durchgeführt.

<sup>32</sup> Die Probenahme erfolgte mittwochs, um einen möglichen Effekt des Nichtbefüllens an den Sonntagen zu mitteln.

### 3.4.2 Rinder- und Schweinegülle

#### Rindergülle

Die am ATB bei den kontinuierlichen Versuchen als Grundsubstrat für die Kovergärungen und als alleiniges Substrat eingesetzte Rindergülle (RG) stammte von der Milchviehanlage *Rhinmilch GmbH*. In Abständen von 4-8 Monaten wurde jeweils frische Gülle aus der Güllegrube unterhalb des Stalls der Milchrinder entnommen. Dazu wurde die Gülle nach mehrstündigem Rühren mit Eimern aus der Entnahmestelle geschöpft und in 100 l Fässer für den Transport und die erste Lagerung am ATB gefüllt. Die jeweils 2-4 Fässer wurden luftdicht verschlossen im Kühlraum bei  $1 \pm 1^\circ\text{C}$  bzw. im Winter bei Umgebungstemperatur im Freien gelagert. Ein zwischenzeitliches Einfrieren der Gülle konnte dabei nicht ausgeschlossen werden, Versuchsergebnisse (s. Kap. 4.1.2) bestätigen jedoch, dass das Einfrieren der Gülle den Biogasprozess nicht negativ beeinflusst hat. Nach Öffnen eines Fasses wurde der gesamte Inhalt in je 11-17 (n) 20 l Kanister umgefüllt und wiederum in einer Kühltruhe bei  $1 \pm 1^\circ\text{C}$  für den täglichen Einsatz gelagert. Je Kanister wurde zu Beginn der Nutzung eine Analyse hinsichtlich pH, LF, TS, oTS,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{N}_{\text{Kjel}}$  sowie organischer Säuren durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind je Lieferung (RG 1 bis RG 4) gemittelt (Tab. 9). Darüber hinaus sind die Lieferungen hinsichtlich ihres Einsatzes für die kontinuierliche mesophile (RG 2004) bzw. thermophile (RG 2005) Vergärung gemittelt und mit Standardabweichung ( $\pm s$ ) dargestellt.

**Tab. 9: Lieferungen und Analyseergebnisse der am ATB eingesetzten Rindergüllen. Mittelwerte von n Proben mit Standardabweichung s**

Rindergülle (RG)	Eingesetzt ab	Versuch	n	pH [-]	LF [ $\text{mS cm}^{-1}$ ]	TS [%]	oTS [% TS]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [ $\text{g kg}^{-1}$ ]	$\text{N}_{\text{Kjel}}$ [ $\text{g kg}^{-1}$ ]	org. Sr. [ $\text{g kg}^{-1}$ ]
RG 1	11.02.04	kont. Verg.	14	7,2	18,0	8,0	79,8	1,8	3,9	8,0
RG 2	09.07.04	kont. Verg.	13	6,9	16,3	9,9	83,0	1,8	4,3	9,9
RG 3	08.11.04	kont. Verg.	11	6,9	15,0	8,9	81,9	1,4	3,6	6,2
RG 4	17.06.05	kont. Verg.	17	6,8	16,8	7,1	78,7	1,4	3,1	8,1
RG 2004 ( $\pm s$ )	11.02.04- 22.12.04	mesophile Vergärung	34	7,0 $\pm 0,3$	16,7 $\pm 1,5$	9,0 $\pm 1,0$	81,5 $\pm 1,6$	1,7 $\pm 0,2$	4,0 $\pm 0,3$	8,4 $\pm 2,2$
RG 2005 ( $\pm s$ )	07.02.05- 18.01.06	thermophile Vergärung	21	6,8 $\pm 0,2$	16,4 $\pm 1,0$	7,4 $\pm 0,8$	79,2 $\pm 1,3$	1,4 $\pm 0,2$	3,2 $\pm 0,3$	7,6 $\pm 1,6$
RG 1-alt	29.06.04	Batch 2		7,5	16,3	8,8	79,0	1,7	3,6	7,0
RG 2-1 <sup>1)</sup>	29.06.04	Batch 2		7,0	13,7	10,1	84,4	1,7	4,7	8,0
RG 3-2 <sup>1)</sup>	08.11.04	Batch 5		6,7	15,4	8,9	82,4	1,0	3,5	7,5
RG 1-11 <sup>1)</sup>	08.11.04	Batch 5		7,0	18,0	7,8	79,1	1,5	4,0	9,9
RG 2-12 <sup>1)</sup>	08.11.04	Batch 5		7,5	16,8	9,9	82,6	1,6	4,4	9,7
RG 4-2 <sup>1)</sup>	05.07.05	Batch 7		6,8	17,4	6,7	77,8	1,5	3,1	9,2
RG 3-frisch	05.07.05	Batch 7		7,1	16,3	7,2	78,9	1,5	3,2	6,9
RG 3-gefr.	05.07.05	Batch 7		7,2	15,9	7,4	79,1	1,3	3,3	6,6
RG 4-6 <sup>1)</sup>	29.08.05	Batch 8		6,8	17,0	6,5	77,7	1,5	3,1	6,8

<sup>1)</sup> Angabe Lieferung - Kanister

Die Analysenergebnisse zeigen deutlich, dass sich die Rindergüllen aus den vier Lieferungen hinsichtlich pH, LF,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{N}_{\text{Kjel}}$  und organischer Säuren nicht deutlicher voneinander unterscheiden als die Standardabweichung innerhalb der 34 bzw. 21 Proben für die mesophile bzw. thermophile Vergärung. Hinsichtlich des TS- und oTS-Gehaltes liegt die Gülle aus der vierten Lieferung (RG 4) mit 7,1 % TS und 78,7 % oTS jedoch deutlich unterhalb der aus den ersten drei Lieferungen, die für die mesophile Vergärung (RG 2004) einen Mittelwert von 9,0 % TS und 81,5 % oTS aufweisen. Dies ist für die Auswertung der kontinuierlichen Versuche zu berücksichtigen. Die TS- und oTS-Gehalte der bei den Batch-Versuchen eingesetzten Rindergüllen liegen in allen Fällen im Bereich des Mittelwertes der jeweiligen Lieferung (Tab. 9).

### Schweinegülle

Die an der BTN bei den kontinuierlichen Versuchen eingesetzte Schweinegülle (SG) stammte von der *Van Asten Tierzucht Nordhausen GmbH & Co KG*. Die Schweine wurden dort in einer Flatdeck-Aufstallung gehalten und mit Flüssigfutter ernährt. Die dabei anfallende Gülle wurde nach Bedarf aus den Stallungen in den Rohgüllebehälter der Biogasanlage gepumpt. Die Entnahme der Gülle für die Versuche erfolgte ca. alle vier Wochen bzw. je nach Bedarf aus dem Zulauf in den Rohgüllebehälter. Die Lagerung der Gülle erfolgte im Kühlschrank bei 4°C in 10 l Kanistern. Jede Güllecharge wurde auf pH-Wert, TS, oTS und organische Säuren untersucht (Tab. 10).

**Tab. 10: Gemittelte Analysenergebnisse der an der BTN eingesetzten Schweinegülle. Mittelwerte von n Proben**

Schweinegülle (SG)	Eingesetzt ab	Versuch	n	pH [-]	TS [%]	oTS [% TS]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	$\text{N}_{\text{Kjel}}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	org. Sr. [g kg <sup>-1</sup> ]
SG 2004/2005	21.04.04-24.03.05	mesophile Vergärung	18	7,7	6,0	72,8	4,1	5,5	6,2
SG 2005/2006	14.06.05-03.06.06	thermophile Vergärung	9	7,6	5,1	81,6	-	-	5,6
SG 1	15.06.06	Batch 9	-	-	7,1	73,0	-	-	-

### 3.4.3 Nachwachsende Rohstoffe

Für die kontinuierlichen Versuche wurden die NawaRos Maissilage und Roggen-Ganzpflanzensilage im August bzw. Mai 2003 geerntet und in zwei Landwirtschaftsbetrieben siliert. Für die mesophile Startphase im Februar 2004 wurden in beiden Fällen ungeeignete Silagen<sup>33</sup> eingesetzt. Ab Anfang März 2004 wurden diese jedoch ersetzt durch geeignete Silagen, die jeweils am Tag der Lieferung am ATB und an der BTN in Gefrierbeuteln mit 2,2 bis 2,4 kg Inhalt bei  $-20 \pm 2^\circ\text{C}$  eingefroren wurden. Aufgrund der ungünstigen Jahreszeit für die Anforderung einer frischen Roggen-GPS musste auf eine Silage aus Liessow zurückgegriffen werden, die bereits mit Hühnerkot denaturiert worden war. Aufgrund der deutlichen Schichtenbildung innerhalb des Silos und der unterschiedlichen Farben von Hühnerkot und Roggen-GPS konnte jedoch eine sorgfältige manuelle Trennung vorgenommen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass keine größeren Anteile des Kots in den Biogasprozess gelangten. Die Entnahme der Maissilage und Roggen-GPS am Praxis-Silo erfolgte einmalig für beide Institute. Die Substratmengen reichten jeweils für den gesamten Versuchszeitraum von 2004 bis 2006 aus. Aufgrund des sofortigen Einfrierens und Auftauens nur geringer Bedarfsmengen war eine gleichbleibende Qualität über den gesamten Versuchszeitraum an beiden Instituten gegeben.

Der verwendete Mais (*Zea mays*) wurde im Gemisch 1:1 der Sorten Lincoln und Cascadas auf Lehm mit 49 Bodenpunkten nach Winterweizen und Gelbsenf bei Nordhausen, Thüringen angebaut. Die Düngung erfolgte mit  $33 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  Schweinegülle. Beikrautregulierung wurde mit  $2,5 \text{ l ha}^{-1}$  Lido SC durchgeführt. Der Mais wurde am 22.08.2003 im Reifestadium „Ende Teigreife“ geerntet und mit Hilfe der effektiven Mikroorganismen EM-A als Siliermittel konserviert.

Der Roggen (*Secale cereale*) der Sorte Avanti wurde auf Sand mit 22 Bodenpunkten nach Winterroggen am 18.08.2002 bei Liessow, Mecklenburg gedrillt. Der Anbau erfolgte ohne Beikrautregulierung und mit Hilfe einer Düngung von  $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  Schweinegülle sowie  $110 \text{ kg ha}^{-1}$  Stickstoff. Die Ernte erfolgte als Ganzpflanze am 28.05.2003 nach dem Ährenschieben.

Bei der Rübensilage wurde ein Silieren am ATB dem Bezug aus der Praxis vorgezogen, um einen möglichst hohen oTS-Gehalt in der Trockensubstanz und damit unverfälschte

---

<sup>33</sup> Die Maissilage wurde bei Regen dem Silo entnommen und nur kühl gelagert, so dass sie nach kurzer Zeit Schimmel bildete. Die Roggen-GPS stammte aus Dolgeln und hatte aufgrund des trockenen Sommers 2003 einen nicht repräsentativen, hohen oTS-Gehalt in Höhe von 40,6 % FM.

Ergebnisse ermöglichen zu können. In der Praxis werden bei Futterrüben in der Regel große Mengen an Sand mit einsiliert. Um dies zu vermeiden, wurden die Rüben am ATB gewaschen und von Sand befreit. Anschließend wurden sie gehäckselt, in 100 l Fässer und 10 l Siliereimer gefüllt und luftdicht abgeschlossen. Dieser Prozess wurde jeweils Anfang Dezember 2003 und 2004 mit den 2003 bzw. 2004 geernteten Rüben durchgeführt. Damit wurde die erste Lieferung für die kontinuierliche mesophile Vergärung und die zweite Lieferung für die thermophile Vergärung eingesetzt. Jeweils die Hälfte der Behälter blieb am ATB, während die andere an die BTN geliefert wurde. Damit unterschieden sich die Rübensilagen an beiden Instituten nicht, es waren nur Veränderungen innerhalb des Versuchsablaufs möglich. Nach zweimonatiger Konservierung wurde der erste Silageeimer geöffnet und die Silage für die kontinuierlichen Versuche eingesetzt. In den ersten vier Versuchsmonaten wurden jeweils Silagen aus den nacheinander geöffneten Silageeimern eingesetzt, danach wurde die gesamte verbleibende Rübensilage aus den Fässern und Eimern in Gefrierbeuteln mit ca. 3 kg Inhalt eingefroren. Diese Portionen wurden bei Bedarf aufgetaut.

Bei den eingesetzten Futterrüben (*Beta vulgaris*) handelte es sich um Gehaltsrüben (subsp. vulgaris) der Sorte Kyros. Die erste Lieferung wurde im Oktober 2003 bei Meinsdorf, Brandenburg, die zweite im Oktober 2004 bei Pritzwalk, Mecklenburg-Vorpommern, geerntet und als Feldmiete zwischengelagert.

Die genannten NawaRos wurden nach jedem Auftauen eines Beutels bzw. Öffnen eines Silageeimers auf ihren Gehalt an TS und oTS sowie in regelmäßigen Abständen hinsichtlich weiterer Analyseparameter untersucht. Dies waren am ATB pH,  $\text{NH}_4\text{-N}$ , Gesamtstickstoff mittels Elementaranalysator, Zucker, Rohfaser, Rohfett sowie Gärssäuren. Der Gehalt an Rohprotein berechnet sich aus der Multiplikation von  $\text{N}_{\text{ges}}$  und 6,25. An der BTN wurden neben den Gehalten an TS und oTS Analysen bezüglich pH und Fettsäuren durchgeführt. Die gemittelten Analysenwerte für jede Versuchsphase werden getrennt dargestellt, auch wenn bei beiden Instituten ATB und BTN identische Silagen eingesetzt wurden (Tab. 11). Dies ermöglicht die Erfassung eventueller Unterschiede in der Analytik an beiden Instituten oder veränderte Ergebnisse im Zeitverlauf bezogen auf die Auswertung der mesophilen und thermophilen Versuche. Darüber hinaus sind die Angaben um Literaturwerte aus Futterwerttabellen für Wiederkäuer (KIRCHGEBNER 1997) ergänzt. Angaben zu den Analyseergebnissen der in den Batch-Versuchen eingesetzten NawaRos finden sich im Anhang (Tab. A 2).

**Tab. 11: Durchschnittliche Analysenergebnisse der NawaRos: pH-Wert sowie Gehalt an Trockensubstanz (TS), organischer TS (oTS), Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub>-N), Zucker, Rohprotein (XP), Rohfett (XL), Rohfaser (XF) und Säuren**

Substrat / Prozess	n*	TS [%]	oTS [% TS]	oTS [% FM]	pH [-]	NH <sub>4</sub> -N [g kg <sup>-1</sup> ]	Zucker [% TS]	XP [% TS]	XL [% TS]	XF [% TS]	Säuren [g kg <sup>-1</sup> ]
<b>Maissilage</b>											
ATB mesophil	20;9	31,0	94,7	29,3	3,7	0,33	5,0	9,5	2,6	24,6	4,3
ATB thermophil	13;4	31,6	95,1	30,1	3,4	0,34	3,9	10,0	2,7	24,4	7,4
BTN mesophil	8;8	27,5	91,1	25,1	3,8	-	-	-	-	-	10,4
BTN thermophil	12;11	29,8	95,0	28,3	3,8	-	-	-	-	-	8,4
Literaturwert <sup>34</sup>		35,0					1,5	8,1	3,2	20,1	
<b>Rübensilage</b>											
ATB mesophil	28;14	13,1	92,0	12,1	3,7	0,17	26,9	7,8	0,5	8,0	10,7
ATB thermophil	12;8	11,5	90,1	10,4	3,4	0,41	30,9	14,4	0,7	7,9	6,9
BTN mesophil	8;8	13,3	91,4	12,2	3,9	-	-	-	-	-	17,5
BTN thermophil	6;4	15,0	93,3	14,0	3,6	-	-	-	-	-	15,9
Literaturwert <sup>35</sup>		15,0					61,4	7,7	0,7	6,4	
<b>Roggen-GPS</b>											
ATB mesophil	22;7	21,8	88,8	19,3	4,6	1,73	1,0	10,4	3,7	31,9	11,9
ATB thermophil	10;4	22,4	87,7	19,6	4,4	1,16	1,4	11,3	3,7	35,3	8,7
BTN mesophil	8;6	25,4	88,1	22,4	4,4	-	-	-	-	-	18,7
BTN thermophil	6;6	23,3	87,6	20,4	4,7	-	-	-	-	-	20,7
Literaturwert <sup>36</sup>		21,0					0	10,5	3,7	35,1	

\* (Anzahl TS- und oTS-Analysen; Anzahl sonstige Analysen)

Der Gehalt an umsetzbarer Energie (ME) lässt sich über den Gehalt an Rohnährstoffen kalkulieren (KIRCHGEßNER 1997). Als Beispiel ist die Berechnung von ME für Maissilage über eine Schätzformel dargestellt (Gl. 20). Insgesamt weist die Maissilage einen Mittelwert für XF von 24,5 % TS und für Rohasche XA von 5,1 % TS auf, so dass sich für die umsetzbare Energie ein Wert in Höhe von 13,6 MJ kg<sup>-1</sup> berechnet.

$$ME = 14,03 - 0,01386 \cdot XF - 0,01018 \cdot XA \quad \text{Gl. 20}$$

ME: Umsetzbare Energie [MJ kg<sup>-1</sup> TS]

XF: Rohfaser [% TS]

XA: Rohasche [% TS]

<sup>34</sup> Grünfuttersilage für Wiederkäuer aus Mais, Ende der Teigreife

<sup>35</sup> Angaben nicht zu Silagen, sondern nur zu ganzer gehaltvoller Futterrübe, sauber. Deshalb unterscheidet sich der Gehalt an Zucker zu den eigenen Silagen deutlich.

<sup>36</sup> Grünfuttersilage für Wiederkäuer aus Roggen, Beginn der Blüte



### 3.5 Berechnungsgrundlagen

#### 3.5.1 Auswertung der diskontinuierlichen Versuche

Die im Zeitverlauf der Batch-Versuche gebildete Biogasmenge abzüglich der Gasbildung aus der Kontrollvariante wird auf Normvolumen  $v_0$  standardisiert (VDI 2006). Dazu wird das Gasvolumen  $v_1$  bei dem umgebenden Luftdruck  $p_1$  auf Normtemperatur  $T_0$  und Normdruck  $p_0$  bezogen (Gl. 21). Der Dampfdruck des Wassers  $p_w$  wird in Abhängigkeit von der umgebenden Temperatur  $T_1$  ebenfalls berücksichtigt<sup>37</sup>.

$$v_0 = v_1 \cdot \frac{(p_1 - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1} \quad \text{Gl. 21}$$

$v_1$ :	Volumen bei der Temperatur $T_1$ und dem Druck $p_1$ [m <sup>3</sup> ]
$p_1$ :	Luftdruck, unter dem das Gas mit dem Volumen $v_1$ steht [mbar]
$p_w$ :	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von $T_1$ [mbar]
$T_1$ :	absolute Temperatur, die das Gas mit dem Volumen $v_1$ besitzt [K]
$v_0$ :	Volumen des Gases im Normzustand [m <sup>3</sup> ]
$p_0$ :	Normdruck [1013,25 mbar]
$T_0$ :	Normtemperatur [273,15 K]

Die produzierte Biogasmenge in Normliter wird auf die zugegebene Masse an oTS bezogen und aufsummiert als Biogas-Summenkurve  $y(t)$  dargestellt. Für jeden Batch-Gärtest wurden die drei Kurvenanpassungen nach Gl. 13 bis Gl. 15 durchgeführt und diejenige mit dem jeweils höchsten  $R^2$  für die Ergebnisdarstellung genutzt. Neben  $y_{\max}$  ist auch die spezifische Biogasrate  $r_s(t)$  im Verlauf des Batch-Versuchs von Interesse. Sie entspricht der ersten Ableitung der Biogas-Summenkurve  $y(t)$  und ergibt sich aus den Kurvenanpassungen nach Chapman (Gl. 22) bzw. nach Hill (Gl. 23).

$$r_s(t) = y'(t) = y_{\max} \cdot b \cdot c \cdot (1 - e^{-b \cdot t})^{c-1} \cdot e^{-b \cdot t} \quad \text{Gl. 22}$$

$$r_s(t) = y'(t) = y_{\max} \frac{b \cdot c^b \cdot t^{b-1}}{(c^b + t^b)^2} \quad \text{Gl. 23}$$

$r_s(t)$ :	Spezifische Biogasrate zum Zeitpunkt $t$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]
$y(t)$ :	Biogas-Summenkurve [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]
$y_{\max}$ :	maximal mögliche Biogasausbeute [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]
$b, c$ :	Koeffizienten der Kurvenanpassung

<sup>37</sup> Die Berechnung erfolgt über eine Kurvenanpassung an Werte aus allgemeinen h-x-Diagrammen mit hoher Genauigkeit ( $R^2=99,997\%$ ) für den Temperaturbereich von 15-35°C:

$$p_w = -4,3965 + 9,7961 \cdot e^{0,0521 \cdot T_1}$$

Der Grenz-Zeitpunkt nach VDI-Richtlinie, zu dem nicht mehr als 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtvolumens produziert wird, sei  $t_{\text{Grenz}}$  in Tagen. Er ergibt sich durch Gleichsetzung von  $r_s$  mit  $0,01 \cdot y$  und Umformung nach  $t$ . Im Falle der Kurvenanpassung an  $y$  über die Chapman-Funktion lässt sich  $t_{\text{Grenz}}$  einfach berechnen (Gl. 24). Bei einer Anpassung über die Hill-Funktion ist die Berechnung nur iterativ möglich (Gl. 25). Da der Fehler nur minimal ist, werden im Folgenden auch bei besseren Kurvenanpassungen über die Hill-Funktion die Parameter der Chapman-Funktion ermittelt und für die Berechnung von  $t_{\text{Grenz}}$  genutzt (Gl. 24).

$$t_{\text{Grenz}} = -\frac{1}{b} \cdot \ln\left(\frac{1}{100 \cdot b \cdot c + 1}\right) \quad \text{Gl. 24}$$

$$t_{\text{Grenz}} \cdot c^b + t_{\text{Grenz}}^{b+1} = 100 \cdot b \cdot c^b \quad \text{Gl. 25}$$

Allgemein wird der Anteil  $\eta$  von  $y_{\text{max}}$  am Tag  $t_\eta$  erzielt, der sich nach Umformung aus der Gleichsetzung von  $y$  und  $\eta \cdot y_{\text{max}}$  bei Anpassung über die Chapman-Funktion (Gl. 26) und über die Hill-Funktion (Gl. 27) ergibt. Damit lässt sich auch die technische Faulgrenze  $t_{90\%}$  berechnen, zu der 90 % von  $y_{\text{max}}$  produziert worden sind. Dieser Parameter ist auch eine bekannte Größe aus der Anaerobtechnik zur Behandlung von Abwasser und Klärschlamm (DAUBER 1993, IMHOFF & IMHOFF 1999).

$$t_\eta = -\frac{1}{b} \cdot \ln(1 - \eta^{1/c}) \quad \text{Gl. 26}$$

$$t_\eta = \left(\frac{\eta \cdot c^b}{1 - \eta}\right)^{1/b} \quad \text{Gl. 27}$$

$t_\eta$ : Zeitpunkt, zu dem der Anteil  $\eta$  von  $y_{\text{max}}$  erzielt wird [d]

$\eta$ : Anteil  $y(t)$  von  $y_{\text{max}}$

$b, c$ : Koeffizienten der Kurvenanpassung

Zu Beginn eines Batch-Versuchs hat das Gasvolumen in der Gärtestapparatur (Kopfraum) eine relevante Größe im Vergleich zum gebildeten Biogasvolumen. Da der Kopfraum zu Beginn mit Luft gefüllt ist, kommt es in der Anfangsphase zu einer Verdünnung der produzierten Biogaskomponenten. Nach der VDI-Richtlinie 4630 (VDI 2006) lässt sich dieser Effekt korrigieren, indem die Konzentration an Methan und Kohlendioxid als Summe auf 100 % hochgerechnet wird (Gl. 28 und Gl. 29).

$$C_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4}^{\text{gem}} \cdot \frac{100}{C_{\text{CH}_4}^{\text{gem}} + C_{\text{CO}_2}^{\text{gem}}} \quad \text{Gl. 28}$$

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^{\text{gem}} \cdot \frac{100}{C_{\text{CH}_4}^{\text{gem}} + C_{\text{CO}_2}^{\text{gem}}} \quad \text{Gl. 29}$$

$C_{\text{CH}_4}$ :	korrigierte Methankonzentration im Gas [Vol-%]
$C_{\text{CO}_2}$ :	korrigierte Kohlenstoffdioxidkonzentration im Gas [Vol-%]
$C_{\text{CH}_4}^{\text{gem}}$ :	gemessene Konzentration an Methan [Vol-%]
$C_{\text{CO}_2}^{\text{gem}}$ :	gemessene Konzentration an Kohlenstoffdioxid [Vol-%]

Die Methan-Summenkurve  $y_{\text{CH}_4}(t)$  berechnet sich durch Multiplikation eines jeden Methanwertes mit der seit der vorherigen Gasanalyse produzierten Menge an Biogas und anschließender Aufsummierung aller Einzelwerte. Darüber hinaus lassen sich an die vereinzelteten Methanwerte  $C_{\text{CH}_4}$  Kurven des Typs Chapman-Funktion mit vier Parametern anpassen (Gl. 30).

$$C_{\text{CH}_4}(t) = y_0 + a \frac{t^b}{c^b + t^b} \quad \text{Gl. 30}$$

$C_{\text{CH}_4}(t)$ :	Methangehalt zur Zeit $t$ [Vol-%]
$y_0$ :	Methangehalt zum Grenzwert gegen Null [Vol-%]
$a$ :	maximal mögliche Zunahme des Methangehaltes [Vol-%]
$t$ :	Zeit [d]
$b, c$ :	Koeffizienten der Kurvenanpassung

### 3.5.2 Auswertung der kontinuierlichen Versuche

Bei der Auswertung des kontinuierlichen Biogasprozesses sind die Kenntnis einiger Grundparameter und Berechnung daraus folgender Bemessungsparameter von großer Bedeutung (Abb. 9).

Bei festem Fermentervolumen  $V_R$  in  $\text{m}^3$  ergibt sich je nach Belastung des Reaktors die Masse des täglichen Zulaufes als Massestrom  $\dot{m}_0$  und damit des täglichen Ablaufes  $\dot{m}_A$  in  $\text{kg d}^{-1}$ . Da die oTS ein Maß für die Konzentration vergärbarer Verbindungen ist, versteht man unter der Konzentration des Zulaufes  $c_0$  und des Ablaufes  $c_A$  den Gehalt an oTS in % Frischmasse.

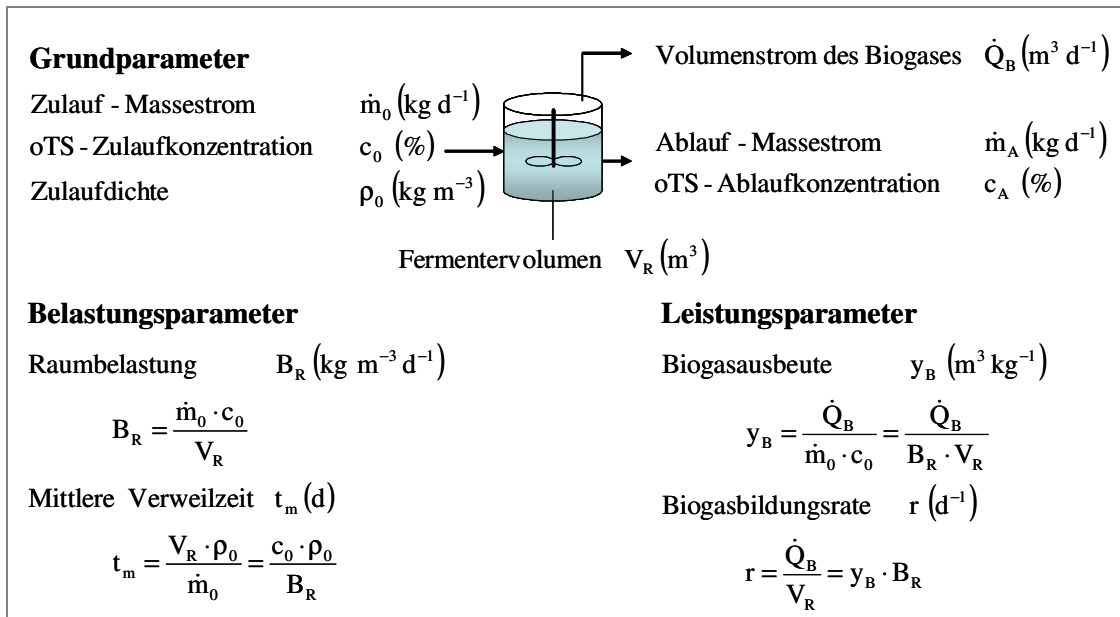


Abb. 9: Grund- und Bemessungsparameter im kontinuierlichen Biogasprozess (nach LINKE ET AL. 2003)

Bei den Versuchen am ATB wurde für jede Berechnung die jeweils aktuell analysierte Konzentration des jeweiligen Zulaufes zugrunde gelegt. An der BTN stand nicht für jede neue Substrat-Charge ein Analysewert zur Verfügung. Es wurden für die Berechnungen daher die Mittelwerte aller während des ersten Versuchsjahres getätigten Analysen für die mesophilen Versuche und während des zweiten Jahres für die thermophilen Versuche verwendet. Mit Hilfe dieser Grundparameter lassen sich einfache Belastungs- und Leistungsparameter berechnen (Abb. 9). Die Raumbelastung  $B_R$  gibt an, mit welcher oTS-Last in kg pro Tag ein Kubikmeter Reaktorraum belastet wird. Daraus ergibt sich je nach oTS-Konzentration und Dichte des Zulaufs  $\rho_0$  die mittlere Verweilzeit  $t_m$  in Tagen. Andererseits lässt sich bei gegebenem Massestrom des Zulaufs und angestrebter mittlerer Verweilzeit das notwendige Reaktorvolumen berechnen.

Die Biogasausbeute  $y_B$  in  $\text{m}^3$  pro kg oTS sowie die Biogasbildungsrate  $r$  in  $\text{m}^3$  Biogas pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen und Tag werden analog zu den Biogas-Summenkurven bei den Batch-Versuchen in Normvolumen angegeben. Eine Kopfraumkorrektur ist bei kontinuierlichen Versuchen nicht notwendig, da sich in dem System die gesamte Versuchzeit über nur Biogas befindet. Eine Umrechnung auf trockenes Gas wird auch unterlassen, da das Gas vor Eintritt in die Gasuhr bereits in einem Gasbeutel gespeichert worden war und durch PVC-Schläuche und eine Kondensatfalle aus Glas geleitet worden ist.

Die Dichte des Biogases  $\rho_g$  hängt von dessen Zusammensetzung an Methan und Kohlendioxid ab. Es wird vereinfachen davon ausgegangen, dass das Biogas nur aus

CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> besteht und diese sich wie ideale Gase mit den Dichten bei 0°C von  $\rho_{\text{CH}_4}$  mit 0,714 kg m<sup>-3</sup> und  $\rho_{\text{CO}_2}$  mit 1,964 kg m<sup>-3</sup> verhalten (Gl. 31).

$$\rho_g = \frac{C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2}} \cdot 0,714 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} + \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2}} \cdot 1,964 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{Gl. 31}$$

$\rho_g$ : Dichte des Biogases [kg m<sup>-3</sup>]

$C_{\text{CH}_4}$ ,  $C_{\text{CO}_2}$ : Anteil Methan bzw. Kohlendioxid im Biogas [Vol.-%]

Alle folgenden Angaben zu Grundparametern stellen Wochen-Mittelwerte dar. Damit sollen tägliche Schwankungen nivelliert und die Tatsache, dass sonntags nicht befüllt wurde, berücksichtigt werden. Änderungen wie gesteigerte Raumbelastung sowie Durchführung der Analysen der Gaszusammensetzung und der Gärrückstände erfolgten stets mittwochs. Daher erfolgte die Mittelwertbildung der Einzelwerte von Mittwoch bis Dienstag bezüglich  $\dot{m}_0$ ,  $c_0$  und  $V_R$ . Die Mittelwertbildung bezüglich  $\dot{Q}_B$ ,  $\dot{m}_A$  und  $c_A$  erfolgte von Donnerstag bis Mittwoch.

### 3.5.3 Statistische Auswertmethoden

Zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Raumbelastung und Biogausbeute soll ein stochastischer Zusammenhang zwischen Prüffaktor und Prüfmerkmal mittels Regressionsanalyse dargestellt werden. Die vermutete Funktion soll so in die Punktemenge hineingelegt werden, dass die Summe der Quadrate der  $e_i$  minimal wird. Dabei ist  $e_i$  die Abweichung des beobachteten Wertes von dem Wert auf der ermittelten Regressionsfunktion. Bei der Varianzanalyse zur Regressionsfunktion wird die Gesamtstreuung der y-Werte in die durch die Regressionsfunktion erklärbare Streuung und in die Reststreuung aufgegliedert. Das einfache Bestimmtheitsmaß  $R^2$  lässt eine direkte Interpretation zu, da sie angibt, wie viel Prozent der Gesamtstreuung von y durch die Regressionsfunktion erklärt wird. Die Regressionsanalysen erfolgten mit Hilfe der Software *SigmaPlot 8.0*<sup>38</sup>. Standardberechnungen wie Mittelwert und Standardabweichung erfolgten mit *Microsoft Excel 2000*.

<sup>38</sup> <http://www.systat.com/products/SigmaPlot>

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Diskontinuierliche Versuche

#### 4.1.1 Biogas- und Methanausbeuten an Fallbeispielen

Als Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Biogasbildung in diskontinuierlichen Batch-Versuchen sind die Biogas-Summenkurven der Varianten aus den Batch-Versuchen 1 und 2 (vgl. Tab. 6) dargestellt (Abb. 10). Über einen Zeitraum von fünf Wochen wurde das Biogaspotential der bei den kontinuierlichen Versuchen eingesetzten frischen und gefrorenen Substrate im mesophilen Bereich jeweils als Doppelansatz ermittelt.

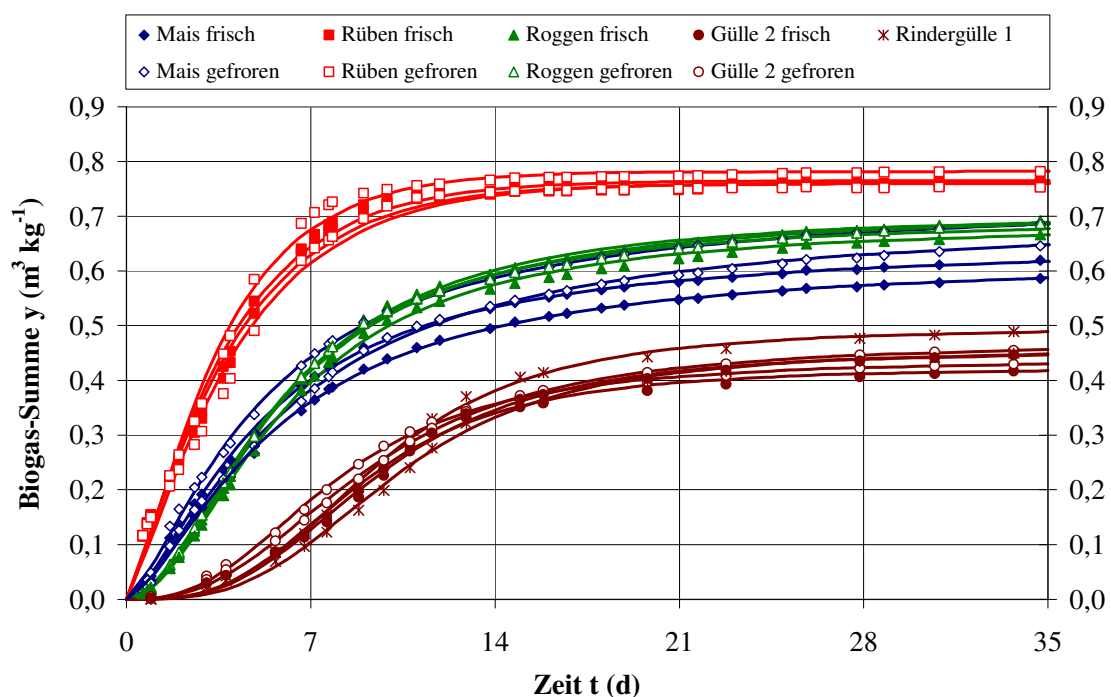


Abb. 10: Biogas-Summenkurven aus Batch-Versuchen mit gefrorener und frischer Maissilage, Rübensilage, Roggen-GPS und Rindergülle

Bei den NawaRos Rübensilage, Roggen-GPS und Maissilage (Batch 1) setzt die Biogasproduktion nach Zugabe zum Impfschlamm sehr schnell ein. Bei den Biogas-Summenkurven ist in den ersten sieben bis zehn Tagen ein steiler Anstieg, also eine hohe Gasproduktion, zu verzeichnen. Anschließend wird der Verlauf flacher, da die tägliche Biogasproduktion nur noch gering ist. Bei den Rindergüllen (Batch 2) setzt die Biogasproduktion etwas verzögert ein und der Verlauf der Biogas-Summenkurve flacht erst nach etwa 14 Tagen ab. Bei allen Varianten handelt es sich nach der VDI-Richtlinie 4630 um typische Verläufe von Gasbildungskurven (VDI 2006). Dabei kann die Biogasproduktion aus den NawaRos als normal angesehen werden und der Abbau der Gülle als verzögert. Die guten Prozessbedingungen resultieren aus ausreichend hohen  $a_i$

(Gl. 17) von 2,7-3,0 bei den NawaRos und 1,9 bei der Gülle und werden durch die Analysenwerte der Gärrückstände bestätigt. Im Mittel weisen die Gärrückstände aus Batch 1 einen pH-Wert in Höhe von 8,1 und einen Anteil an organischen Säuren von  $2,1 \text{ g kg}^{-1}$  auf. Bei Batch 2 beträgt der mittlere pH-Wert 7,9 und der Anteil an organischen Säuren  $2,3 \text{ g kg}^{-1}$ .

Die eingesetzten Substrate unterscheiden sich hinsichtlich der Biogasausbeute und der Verläufe der Biogas-Summenkurven teilweise deutlich voneinander. Hingegen sind außer bei der Maissilage die Abweichungen zwischen den zwischenzeitlich gefrorenen und frischen Proben eines Substrates nicht signifikanter als bei den doppelt durchgeführten Varianten einer Probe. Bei der Maissilage liegt der Mittelwert der gefrorenen Proben 10,3 % über dem der frischen Proben. Bei der Rüben- und Roggensilage erzielen die gefrorenen Proben nur 1,5 bzw. 1,1 % höhere Biogasausbeuten. Bei der Rindergülle sind dies 2,6 %. Als eine Ursache für die jeweils geringfügig höheren Gasausbeuten aus gefrorenen Substraten kann das Platzen der Zellen gesehen werden, die den im Biogasprozess beteiligten Bakterien einen leichteren Zugang zur organischen Substanz ermöglichen. Desweiteren kann bei der Lagerung der frischen Proben bis zum Versuchsbeginn auch eine Qualitätsminderung bei den Proben eingesetzt haben. Aufgrund der geringen und statistisch nicht abgesicherten Abweichungen kann davon ausgegangen werden, dass das Einfrieren der Proben für die kontinuierliche Versuchsdurchführung weder bei den NawaRos, noch bei der Rindergülle einen deutlichen Einfluss auf die Biogasproduktion hat. Damit ist das Einfrieren ein geeignetes Verfahren, um über einen langen Zeitraum hinweg einheitliches Probenmaterial zu gewährleisten.

Bei der Vergärung der Rübensilage wird aufgrund der schnell einsetzenden Startphase die beste Kurvenanpassung<sup>39</sup> über die Chapman-Funktion mit drei Parametern (Gl. 15) erzielt. Bei allen anderen Varianten ergeben Kurvenanpassungen nach der Hill-Funktion mit drei Parametern (Gl. 14) die höchsten Bestimmtheitsmaße<sup>40</sup>. Mit Hilfe dieser Anpassungen lassen sich die maximal möglichen Biogasausbeuten der Substrate im Batch-Versuch ( $y_{\max}$ ) bestimmen. Bei den NawaRos ergibt sich für die Rübensilage die höchste Biogasausbeute mit einem über die vier Varianten gemittelten  $y_{\max}$  in Höhe von  $0,77 \text{ m}^3$  pro  $\text{kg oTS}$ . Roggen-GPS und Maissilage unterscheiden sich mit Mittelwerten von  $0,71$  und  $0,68 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  nicht wesentlich. Die geringste Biogasausbeute wird mit Rindergülle erzielt. Die im Batch-Versuch 2 getesteten Rindergülle-Proben der zweiten

---

<sup>39</sup> Mit  $R^2 = 99,21 - 99,52 \%$

<sup>40</sup> Mit  $R^2 = 99,72 - 99,96 \%$

Lieferung (Gülle 2) ergeben Werte für  $y_{\max}$  in Höhe von 0,45 bzw. 0,46  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS im Falle der frischen bzw. gefrorenen Proben. Die Probe der ersten Lieferung (Rindergülle 1) in gefrorener Form bringt mit einem Mittelwert von 0,48  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS eine etwas höhere maximale Biogasausbeute. Der Unterschied zwischen den beiden doppelt durchgeführten Varianten der Rindergülle 1 beträgt jedoch 0,04  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS, also 8,3 %, was etwa dem Abstand zum Mittelwert der Rindergülle 2 entspricht. HELFFRICH & OECHSNER (2003) beobachteten bei verschiedenen Batch-Systemen einen Variationskoeffizienten von 7,1 % und bezeichnen solche Abweichungen bei biologischen Prozessen, die äußeren Einflüssen unterliegen, als normal. Es kann also bei den vorliegenden Ergebnissen davon ausgegangen werden, dass zwischen den Rindergüllen hinsichtlich ihrer Eignung für die Biogasproduktion keine wesentlichen Unterschiede bestehen.

**Tab. 12: Literaturangaben zu Biogasausbeuten  $y_B$  und Methanausbeuten  $y_{\text{CH}_4}$  aus Mais-, Rüben- und Roggensilage bei Batch-Versuchen**

Maissilage		Rübensilage		Roggen-GPS		Autor
$y_B$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	$y_{\text{CH}_4}$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	$y_B$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	$y_{\text{CH}_4}$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	$y_B$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	$y_{\text{CH}_4}$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	
<b>0,63-0,73</b>	<b>0,35-0,41</b>	<b>0,76-0,79</b>	<b>0,37-0,40</b>	<b>0,69-0,72</b>	<b>0,40-0,43</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b>
0,33-0,96						AMON ET AL. 2004B
	0,30-0,38					ANONYMUS 2006B
0,53	0,34					BADGER ET AL. 1979
	0,32					GRONAUER ET AL. 2004
					0,4	GRUBER ET AL. 2004
			0,5			HASSAN 2003
0,68-1,05				0,63-0,73		HEIERMANN & PLÖCHL 2004
	0,26-0,36		0,35			KAISER ET AL. 2004
0,88		0,9				LINKE & SCHELLE 2001
0,92		1,06				LINKE 2003A
0,68-0,86		0,88		0,73		LINKE ET AL. 2003
	0,40		0,38		0,37	MUKENGELE ET AL. 2006
0,7-0,8	0,40	0,7	0,40			OECHSNER & LEMMER 2003
	0,32-0,35					OECHSNER 2000
	0,49-0,55		0,58-0,62			PLÖCHL ET AL. 2001
0,5-0,6		0,85				SCHATTNER & GRONAUER 2000
	0,31-0,35					SCHUMACHER ET AL. 2006
0,62	0,33					SPECKMAIER ET AL. 2005
0,64				0,63		TENTSCHER & DUMSCH 2003
	0,41		0,46			WEILAND 2003C

Die hier genannten Biogas- und Methanausbeuten aus den NawaRos liegen im mittleren Bereich der Literaturangaben (Tab. 12). Besonders die graphische Darstellung der in der Literatur angegebenen Gasausbeuten aus Maissilage verdeutlicht, dass sich diese jedoch teilweise erheblich voneinander unterscheiden (Abb. 11). Auch für Rindergülle liegen die Versuchsergebnisse im Bereich der Literaturangaben zu Biogasausbeuten von 0,33-0,48 bzw. als Extremwerte 0,17-0,57  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS (AMON ET AL. 2004B).



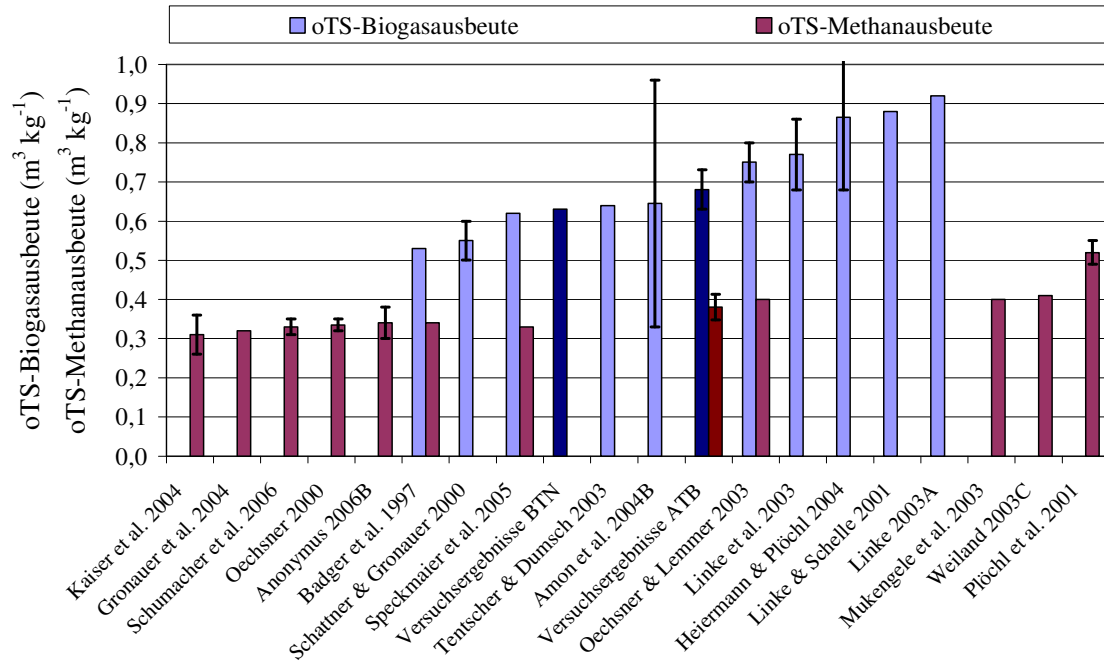


Abb. 11: Graphische Einordnung der Versuchsergebnisse in Literaturangaben zu Biogas- und Methanausbeuten aus Maissilage im Batch-Versuch (I Minimal- und Maximalwerte)

Mit Hilfe der Parameter  $y_{\max}$ ,  $b$  und  $c$  aus den entsprechenden Kurvenanpassungen lassen sich  $r_s$ ,  $t_{\text{Grenz}}$  sowie  $t_{\eta}$  bzw.  $t_{90\%}$  (Gl. 22 - Gl. 27) ermitteln (Tab. 13).

Tab. 13: Parameter  $y_{\max}$ ,  $b$ ,  $c$ , Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  aus Kurvenanpassungen und daraus berechnete Werte  $t_{\text{Grenz}}$ ,  $t_{90\%}$  sowie Methanausbeute  $y_{\text{CH}_4}$  und Methangehalt  $C_{\text{CH}_4}$  bei Batch-Versuchen 1 und 2 mit NawaRos und Gülle

Substrat	Var.	$y_{\max}$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	$b$ [-]	$c$ [-]	$k$ [ $\text{d}^{-1}$ ]	$R^2$ [%]	$t_{\text{Grenz}}$ [d]	$t_{90\%}$ [d]	$y_{\text{CH}_4}$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]	$C_{\text{CH}_4}$ [%]
Maissilage frisch	1	<b>0,65</b>	<b>1,50</b>	<b>5,13</b>	<b>0,14</b>	<b>99,95</b> <sup>2)</sup>	<b>17,6</b>	<b>22,1</b>	<b>0,37</b>	<b>56,3</b>
	2	0,63	1,49	5,70	0,12	99,96 <sup>2)</sup>	20,1	24,8	0,35	56,0
Maissilage gefroren	1	0,73	1,42	5,21	0,14	99,92 <sup>2)</sup>	18,1	24,5	0,41	56,7
	2	0,70	1,44	6,16	0,12	99,92 <sup>2)</sup>	21,3	28,3	0,38	54,3
Rübensilage frisch	1	0,76	0,29	1,27	0,24	99,52 <sup>1)</sup>	12,4	8,6	0,38	49,6
	2	0,76	0,28	1,25	0,23	99,43 <sup>1)</sup>	12,8	9,0	0,37	48,6
Rübensilage gefroren	1	<b>0,79</b>	<b>0,33</b>	<b>1,41</b>	<b>0,25</b>	<b>99,45</b> <sup>1)</sup>	<b>11,7</b>	<b>7,9</b>	<b>0,40</b>	<b>51,1</b>
	2	0,76	0,27	1,29	0,22	99,21 <sup>1)</sup>	13,3	9,5	0,37	48,6
Roggensilage frisch	1	<b>0,71</b>	<b>1,93</b>	<b>5,77</b>	<b>0,12</b>	<b>99,96</b> <sup>2)</sup>	<b>18,3</b>	<b>18,0</b>	<b>0,42</b>	<b>59,2</b>
	2	0,69	1,89	5,95	0,12	99,93 <sup>2)</sup>	18,9	19,1	0,40	58,6
Roggensilage gefroren	1	0,70	1,89	5,59	0,12	99,96 <sup>2)</sup>	17,3	17,9	0,42	60,0
	2	0,72	1,81	5,77	0,12	99,93 <sup>2)</sup>	18,8	19,4	0,43	60,2
Rindergülle 2 frisch	1	0,43	3,07	8,90	0,07	99,72 <sup>2)</sup>	20,7	18,2	0,27	63,4
	2	0,46	3,02	9,58	0,06	99,74 <sup>2)</sup>	22,0	19,8	0,29	63,3
Rindergülle 2 gefroren	1	0,44	2,61	8,00	0,08	99,91 <sup>2)</sup>	20,2	18,6	0,28	63,9
	2	<b>0,47</b>	<b>2,60</b>	<b>9,08</b>	<b>0,07</b>	<b>99,92</b> <sup>2)</sup>	<b>22,1</b>	<b>21,1</b>	<b>0,30</b>	<b>63,8</b>
Rindergülle 1	1	0,50	3,14	9,60	0,06	99,80 <sup>2)</sup>	21,7	19,3	0,32	64,5
	2	0,46	3,18	10,28	0,05	99,78 <sup>2)</sup>	22,8	20,5	0,29	63,6

<sup>1)</sup> Kurvenanpassung über Chapman-Funktion (Gl. 15)

<sup>2)</sup> Kurvenanpassung über Hill-Funktion (Gl. 14)

Beispielhaft sind  $r_s$  und  $t_{\text{Grenz}}$  für jeweils eine mittlere Variante je Substrat aus den Batch-Versuchen 1 und 2 für Maissilage<sup>41</sup>, Rübensilage<sup>42</sup>, Roggen-GPS<sup>43</sup> und Rindergülle<sup>44</sup> über einen Zeitraum von 28 Tagen dargestellt (Abb. 12). Die entsprechenden Parameter sind in Tab. 13 fett gedruckt. Die Biogas-Summen aus Maissilage, Rübensilage und Roggen-GPS weisen eine hohe Ähnlichkeit bezüglich ihrer Kurvenverläufe mit den Versuchsergebnissen mit Energiepflanzen im sogenannten Minibatch-Verfahren auf (MUKENGELE ET AL. 2006).

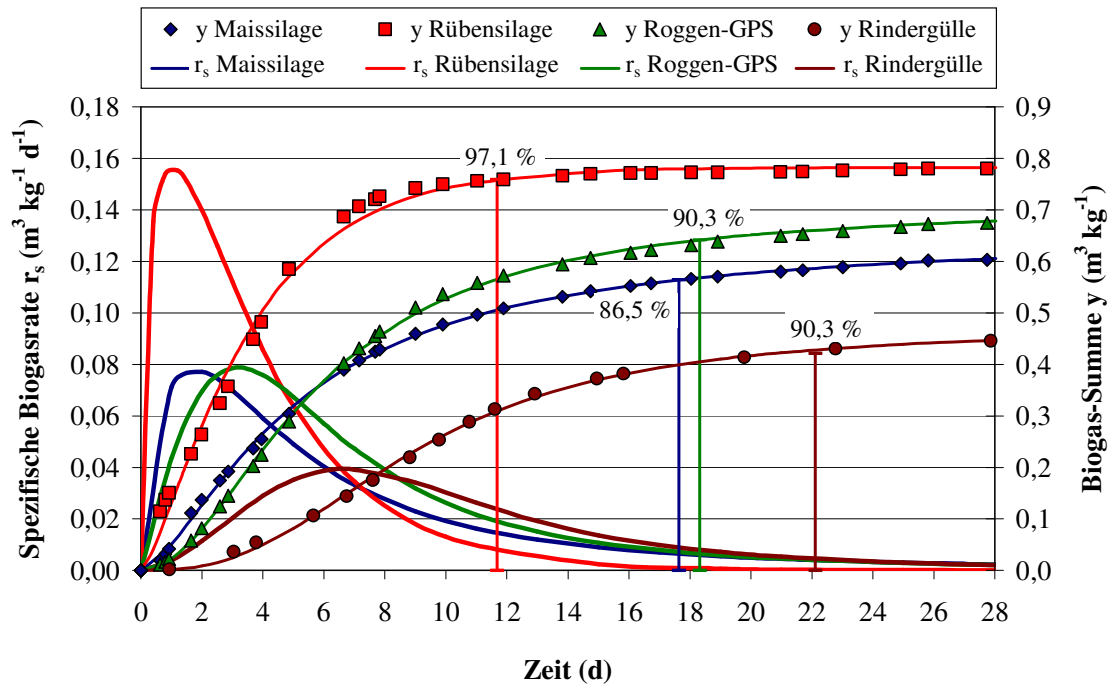


Abb. 12: Spezifische Biogasrate  $r_s$ , Biogas-Summenkurve  $y$  und Zeitpunkt des erfüllten Abbruchkriteriums nach VDI-Richtlinie  $t_{\text{Grenz}}$  ausgewählter Batch-Versuche mit Mais-, Rüben-, Roggensilage und Rindergülle

Wie schon der Verlauf der Biogas-Summenkurven erkennen ließ, ist die spezifische Biogasrate bei der Vergärung von Rüben- und Maissilage bereits in den ersten Tagen am höchsten und durchläuft nach 1,04 bzw. 1,76 Tagen das Maximum. Sie erreicht bei Rübensilage mit bis zu  $0,16 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  deutlich höhere Werte als beispielsweise Rindergülle. Bei Rindergülle ist die maximale spezifische Biogasrate in Höhe von  $0,04 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  erst nach 6,67 Tagen erreicht. Ursache hierfür ist eine verzögert einsetzende Biogasproduktion, die im Extremfall Lag-Phase genannt wird.

<sup>41</sup> Maissilage frisch, Variante 1

<sup>42</sup> Rübensilage gefroren, Variante 1

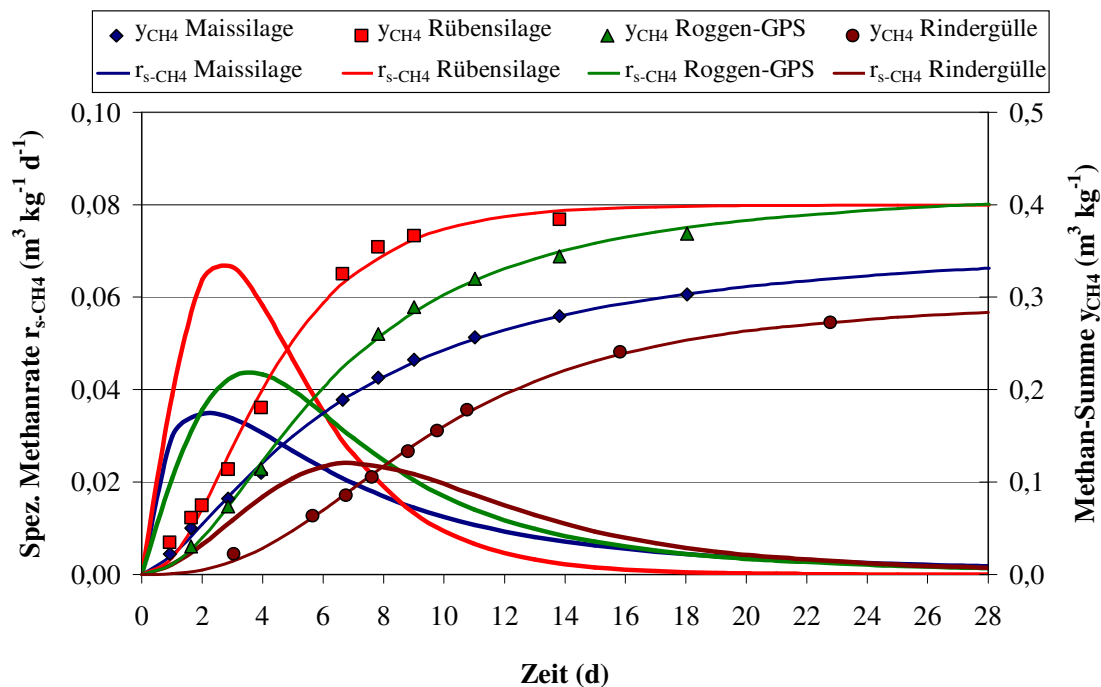
<sup>43</sup> Roggen-GPS frisch, Variante 1

<sup>44</sup> Rindergülle 2 gefroren, Variante 2

Die zeitliche Reihenfolge, in der die spezifische Biogasrate der vier dargestellten Varianten das jeweilige Maximum durchläuft, spiegelt sich auch in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  wider (Tab. 13). Diese lässt sich mittels exponentieller Funktion (Gl. 13) annäherungsweise ermitteln, auch wenn die Kurvenanpassung geringere Bestimmtheitsmaße beinhaltet. Ebenso wie der Zeitpunkt der maximalen spezifischen Biogasrate von Rübensilage über Maissilage und Roggen-GPS bis Rindergülle später ausfällt, so nimmt  $k$  in gleicher Reihenfolge von 0,25 über 0,14 und 0,12 bis 0,07 d<sup>-1</sup> ab. Damit liegen die Werte im Bereich der Literaturangaben bei der diskontinuierlichen Vergärung von Obst- und Gemüsereststoffen mit  $k$ -Werten zwischen 0,02 und 0,13 d<sup>-1</sup> (GUNASEELAN 2004). Es kann also geschlussfolgert werden, dass hier eine höhere substratspezifische Reaktionsgeschwindigkeit auch mit einer höheren spezifischen Biogasrate und einem schnelleren Erreichen des Maximums einhergeht. Auch beim Hohenheimer Biogasertragstest (HELFFRICH & OECHSNER 2003) zeigte die Methanbildungskurve bei der Roggenganzpflanze aufgrund des höheren Rohfasergehaltes einen wesentlich flacheren Verlauf als bei der Rübensilage (MUKENGELE ET AL. 2006).

Die Kombination der erhöhten Abbaugeschwindigkeit sowie des höheren Wertes für  $y_{\max}$  bei Rübensilage gegenüber Rindergülle bewirkt in diesem Zusammenhang auch ein früheres Erreichen des Abbruchkriteriums  $t_{\text{Grenz}}$ . Bei der Rübensilage beträgt die spezifische Biogasrate bereits nach 11,7 Tagen nur noch 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtvolumens. Bei der Rindergülle ist dies erst nach 22,2 Tagen der Fall. Darüber hinaus wird nach dieser Zeit erst 90,3 % von  $y_{\max}$  erzielt, während dieser Anteil bei der Rübensilage knapp elf Tage vorher zum Zeitpunkt  $t_{\text{Grenz}}$  schon 97,1 % beträgt. Der Wert für  $t_{\text{Grenz}}$  liegt bei Maissilage und Roggen-GPS mit 17,6 und 18,3 Tagen im mittleren Bereich. Zu diesem Zeitpunkt betragen die Gasausbeuten 0,56 und 0,64 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS und machen damit 86,5 bzw. 90,3 % des Maximums aus. Dies verdeutlicht, dass auch definierte Abbruchkriterien keine Verallgemeinerung erlauben, welcher Anteil von  $y_{\max}$  innerhalb eines Batch-Versuchs im Labormaßstab erreicht werden kann. Die Versuche bestätigen aber, dass bei der Vergärung von NawaRos und Gülle im Batch-Verfahren bei ungehemmter Biogasproduktion eine pauschale Versuchsdauer von vier Wochen als ausreichend angesehen werden kann. Bei den dargestellten Beispielen (Abb. 12) wurden nach 28 Tagen 92 bis 100 % des Biogaspotentials gewonnen. Auch nach LINKE & VOLLMER (2002) sind bei unterschiedlichen NawaRos nach 25 Tagen etwa 95 % der maximalen Gasausbeute produziert worden. Bei 3 cm langem Frischgras- und Silage-Material im Batch-Versuch machte die Biogasausbeute

nach 25 Tagen sogar 90-99 % des Maximums aus (BASERGA & EGGER 1997). Bei Batch-Versuchen mit Maissilage wurden erst nach 39-42 Tagen 95 % der maximal erreichbaren Methanmenge gewonnen (AMON ET AL. 2003). Je nach Reaktionsgeschwindigkeit wird 90 % von  $y_{\max}$  ( $t_{90\%}$ ) bei Rübensilage bereits nach 7,9-9,5 Tagen und bei Maissilage erst nach 22,1-28,3 Tagen erzielt. Nach CZEPUCK ET AL. (2006) benötigt Gelatine 19, Casein 21 und Sonnenblumenöl 24 Tage, um 90 % seines gesamten Normgases gebildet zu haben. Bei Batch-Versuchen mit acht Silomaisorten und Silagen aus Sonnenblumen, Hirse, Futterrüben und Rübenblatt war nur bei Sonnenblumensilage nach 36 Versuchstagen die Gasproduktion nicht auf weniger als 1 % täglicher Zuwachs gesunken (OECHSNER & LEMMER 2003).



**Abb. 13:** Spezifische Methanrate  $r_{s-CH_4}$  und Methan-Summenkurve  $y_{CH_4}$  ausgewählter Batch-Versuche mit Mais-, Rüben-, Roggensilage und Rindergülle

An die korrigierten Methangehalte (Gl. 28) und daraus gebildeten Methan-Summenkurven lassen sich ebenfalls Kurven nach Gl. 14 bzw. Gl. 15 anpassen (Abb. 13). Zu Beginn des Batch-Versuchs wird überwiegend Kohlendioxid freigesetzt, so dass der Gehalt an Methan im Biogas anfangs gering ist und im Verlauf des Versuchs zunimmt. Dadurch verschiebt sich das Optimum der spezifischen Methanrate  $r_{s-CH_4}$  gegenüber dem der spezifischen Biogasrate nach rechts. Der aus der Kurvenanpassung resultierende Maximalwert ist das Methanpotential  $y_{CH_4}$  der getesteten Substrate. Dieser liegt bei den NawaRos im Bereich von 0,35 bis 0,43  $m^3$  Methan pro kg oTS und bei der Rindergülle zwischen 0,27 und 0,32  $m^3 kg^{-1}$ . Damit liegen die Methanausbeuten bei den

NawaRos wie die Biogasausbeuten im mittleren Bereich der Literaturangaben (Tab. 12). Versuche ergaben, dass bei Mais die Ernte zum Ende der Teigreife, also das Reifestadium der hier getesteten Maissilagen, optimal sein soll (ANONYMUS 2006B). Bezüglich der Methanausbeuten aus Rindergülle können in der Literatur Werte von 0,13-0,32 (OECHSNER 2000), 0,16 (GRONAUER ET AL. 2004) bzw. 0,17 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS (HELFFRICH & OECHSNER 2003) gefunden werden.

Dividiert man das Methanpotential durch das Biogaspotential, so ergibt sich der durchschnittliche Methangehalt des Biogases bei den Batch-Versuchen. Dieser steigt als Mittelwert in der Reihenfolge Rüben-, Mais-, Roggensilage bis Rindergülle mit 49,5 über 55,8 und 59,5 bis 63,6 % an.

In der Literatur finden sich Methangehalte für Biogas aus Maissilage in Höhe von 51,9-54,0 % (ANONYMUS 2005), 52,5 % (OECHSNER & LEMMER 2003), 64-69 % (HEIERMANN & PLÖCHL 2004) und 66 % (TENTSCHER & DUMSCH 2003). Für Roggensilage finden sich Angaben in Höhe von 59-69 % (HEIERMANN & PLÖCHL 2004), 69 % (TENTSCHER & DUMSCH 2003) und für Rübensilage von 57,5 % (OECHSNER & LEMMER 2003). Als Mittelwert für Methangehalte aus Laborversuchen werden für Rindergülle von Milchvieh-Betrieben 61,9 % und für Schweinegülle 60,8 % angegeben (ANONYMUS 2005).

#### 4.1.2 Diskontinuierliche Vergärung von NawaRos

Die durchschnittlichen Analysenergebnisse der bei den kontinuierlichen Versuchen (Tab. 11) sowie Batch-Versuchen (Tab. A 2) eingesetzten NawaRos zeigen für alle Parameter keine gravierenden Unterschiede. Auffällig sind lediglich der niedrige TS-Gehalt von 22,1 % und NH<sub>4</sub>-N-Gehalt von 0,17 g kg<sup>-1</sup> bei der Maissilage aus Oehna sowie TS, oTS, pH, NH<sub>4</sub>-N und Zucker bei der Roggen-GPS aus Dolgeln. Die TS-Gehalte der 2003 bzw. 2004 in Dolgeln geernteten Roggen-GPS übertreffen mit Werten von 44,3 bzw. 29,0 % deutlich die TS-Gehalte der Silagen aus Liessow mit Werten zwischen 21,7 und 24,7 %. Auch der oTS-Gehalt liegt mit 91,7 bzw. 93,8 % um einige Prozent höher. Mit einem pH-Wert von 3,8 ist die Silage aus Dolgeln etwas saurer als die aus Liessow. Auch der Ammonium-Stickstoff weist mit 0,3 bzw. 0,9 g kg<sup>-1</sup> geringere Werte auf. Beim Zuckergehalt besteht generell eine große Variationsbreite. Dieser schwankt bei der Maissilage zwischen 0,5 und 5,0 % in TS, während als Literaturwert 1,5 % angegeben wird (Tab. 11). Bei der Rübensilage variiert der Zuckergehalt zwischen 20,0

und 41,5 % und bei der Roggen-GPS zwischen 0,3 und 1,4 % bei der Silage aus Liessow bzw. bis 3,9 % bei der Silage aus Dolgeline. Als Literaturwert wird für Roggen-GPS jedoch ein Wert von Null angegeben (KIRCHGEßNER 1997). Bezüglich XP, XL und XF liegen die getesteten NawaRos jeweils im Bereich der Literaturangaben. Der berechnete Energiegehalt (vgl. Kap. 3.4.3) für die eingesetzte Maissilage in Höhe von 13,6 MJ kg<sup>-1</sup> TS kommt dem Literaturwert für Maissilage zum Ende der Teigreife von 10,7 MJ kg<sup>-1</sup> (KIRCHGEßNER 1997) relativ nahe. Für Roggensilage und Rüben werden keine Schätzformeln für ME angegeben. Die Literaturwerte betragen jedoch für Roggensilage zum Beginn der Blüte 9,98 MJ kg<sup>-1</sup> und für gehaltvolle Futterrübe 11,96 MJ kg<sup>-1</sup>. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die untersuchten NawaRos im Energiegehalt nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

**Tab. 14: Parameter  $y_{\max}$ , Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  aus Kurvenanpassungen und die daraus berechneten Werte  $t_{\text{Grenz}}$ ,  $t_{90\%}$  sowie Methanausbeute  $y_{\text{CH}_4}$  und Methangehalt  $C_{\text{CH}_4}$  bei Batch-Versuchen mit NawaRos (vgl. Tab. 6)**

Substrat	Batch	Temp. [°C]	$y_{\max}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$k$ [d <sup>-1</sup> ]	$R^2$ [%]	$t_{\text{Grenz}}$ [d]	$t_{90\%}$ [d]	$y_{\text{CH}_4}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$C_{\text{CH}_4}$ [%]
<b>Maissilage</b>									
frisch	Batch 1	35	0,64	0,13	99,96 <sup>2)</sup>	18,9	23,5	0,34	53,5
gefroren	Batch 1	35	0,72	0,13	99,92 <sup>2)</sup>	19,7	26,4	0,37	52,6
aus Fehrbellin	Batch 3	35	0,69	0,11	99,53 <sup>1)</sup>	20,9	17,8	0,37	52,9
aus Groß Kreutz	Batch 3	35	0,59	0,11	99,80 <sup>1)</sup>	20,9	17,8	0,32	53,3
aus Nordhausen	Batch 3	35	0,58	0,11	99,65 <sup>1)</sup>	20,9	17,8	0,31	53,1
aus Oehna	Batch 3	35	0,57	0,10	99,86 <sup>1)</sup>	20,4	17,0	0,31	54,6
mit mesophiler IG	Batch 6	55	0,59	0,14	98,93 <sup>1)</sup>	17,1	13,5	0,28	47,3
mit thermophiler IG	Batch 6	55	0,65	0,14	99,25 <sup>1)</sup>	19,1	16,1	0,31	48,0
für kont. Versuche <sup>3)</sup>	Batch 8	25	0,51	<0,01	97,47 <sup>2)</sup>	74,2	74,7	0,30	56,5
für kont. Versuche	Batch 9	35	0,63	0,17	99,74 <sup>2)</sup>	15,8	12,1	-	-
<b>Rübensilage</b>									
frisch	Batch 1	35	0,76	0,24	99,48 <sup>1)</sup>	12,6	8,8	0,37	49,1
gefroren	Batch 1	35	0,79	0,24	99,33 <sup>1)</sup>	12,5	8,7	0,38	49,9
mit mesophiler IG	Batch 6	55	0,72	0,29	99,58 <sup>1)</sup>	9,7	6,3	0,33	46,3
mit thermophiler IG	Batch 6	55	0,75	0,25	99,01 <sup>1)</sup>	12,7	9,1	0,37	49,1
für kont. Versuche	Batch 8	25	0,72	<0,01	97,21 <sup>2)</sup>	58,8	62,2	0,44	60,4
für kont. Versuche	Batch 9	35	0,97	0,22	99,69 <sup>2)</sup>	13,6	9,8	-	-
<b>Roggen-GPS</b>									
frisch	Batch 1	35	0,70	0,12	99,95 <sup>2)</sup>	18,6	18,6	0,41	58,9
gefroren	Batch 1	35	0,71	0,12	99,95 <sup>2)</sup>	18,1	18,7	0,42	60,1
aus Dolgeline 03	Batch 4	35	0,68	0,08	99,63 <sup>2)</sup>	25,9	40,2	0,38	56,5
aus Dolgeline 04	Batch 4	35	0,64	0,06	99,85 <sup>2)</sup>	29,5	43,3	0,37	59,0
Liessow frisch	Batch 4	35	0,53	0,06	99,92 <sup>2)</sup>	25,6	27,4	0,33	62,2
Liessow gefr.	Batch 4	35	0,55	0,06	99,89 <sup>2)</sup>	26,3	29,3	0,34	62,4
mit mesophiler IG	Batch 6	55	0,58	0,16	99,59 <sup>1)</sup>	14,4	10,6	0,30	51,8
mit thermophiler IG	Batch 6	55	0,67	0,13	99,63 <sup>1)</sup>	18,1	14,6	0,36	53,6
für kont. Versuche	Batch 8	25	0,54	<0,01	99,44 <sup>2)</sup>	75,8	77,8	0,33	61,5
für kont. Versuche	Batch 9	35	0,61	0,16	99,48 <sup>2)</sup>	15,4	11,6	-	-

<sup>1)</sup> Kurvenanpassung über Chapman-Funktion (Gl. 15)

<sup>2)</sup> Kurvenanpassung über Hill-Funktion (Gl. 14)

<sup>3)</sup> Mittelwert von dreifachem statt doppeltem Ansatz

IG: Impfgülle

Die Ergebnisse der diskontinuierlichen Biogasproduktion aus Maissilage, Rübensilage und Roggen-GPS sind jeweils über die doppelt durchgeführten Batch-Varianten gemittelt (Tab. 14). Die bereits diskutierten Ergebnisse aus Batch 1 (vgl. Kap. 4.1.1) sind der Übersichtlichkeit halber als Mittelwert hier ebenfalls enthalten. Insgesamt wurden zwei Rübensilagen und jeweils fünf unterschiedliche Mais- und Roggensilagen bei 35°C vergoren. Zusätzlich sind für jeden NawaRo die Ergebnisse von jeweils zwei gemittelten Versuchen bei 55°C und einem bei 25°C dargestellt. Abgesehen von den Versuchen bei 25°C konnten in allen Fällen sehr gute Kurvenanpassungen mit  $R^2$  über 99,0 % erzielt werden.

Im Falle der unterschiedlichen Maissilagen (Batch 3) zeigt sich, dass sich die für die kontinuierliche Vergärung eingesetzte Silage aus Nordhausen hinsichtlich  $y_{\max}$  und  $y_{\text{CH}_4}$  im Rahmen der Versuchsgenauigkeit nicht von den Silagen aus Groß Kreutz und Oehna unterscheidet. Lediglich die Maissilage aus Fehrbellin erzielt mit  $y_{\max}$  von  $0,69 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS und  $y_{\text{CH}_4}$  von  $0,37 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS um 19 % bzw. 17 % höhere Gasausbeuten. Hinsichtlich  $k$ ,  $t_{\text{Grenz}}$ ,  $t_{90\%}$  und  $C_{\text{CH}_4}$  unterscheiden sich die vier untersuchten Maissilagen mit Werten in Höhe von  $0,10\text{-}0,13 \text{ d}^{-1}$ ,  $20,4\text{-}20,9 \text{ d}$ ,  $17,0\text{-}17,8 \text{ d}$  und  $52,9\text{-}54,6 \%$  nicht voneinander. Ein Wert für  $k$  in Höhe von ebenfalls  $0,12 \text{ d}^{-1}$  ist auch der Literatur zu entnehmen (LINKE & SCHELLE 2001). Die für die kontinuierlichen Versuche eingesetzte Roggen-GPS aus Liessow erzielt mit Werten für  $y_{\max}$  und  $y_{\text{CH}_4}$  von  $0,54$  und  $0,34 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS in Batch 4 geringere Gasausbeuten als die Silagen aus Dolgeln. Da sie jedoch in Batch 1 mit Werten für  $y_{\max}$  und  $y_{\text{CH}_4}$  in Höhe von  $0,71$  und  $0,41 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS deutlich höhere Gasausbeuten aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch die untersuchten Roggensilagen von unterschiedlichen Landwirtschaftsbetrieben nicht deutlich voneinander unterscheiden. Die in Batch 4 getesteten Roggen-GPS unterscheiden sich hinsichtlich  $k$  in Höhe von  $0,06$  bzw.  $0,08 \text{ d}^{-1}$  bei der Silage aus Dolgeln 03 nicht. Diese Werte betragen jedoch nur etwa die Hälfte von dem Wert aus Batch 1 bei gleicher Silage. Dies lässt darauf schließen, dass bei Batch 1 versuchsbedingt bessere Startbedingungen für die Biogasproduktion herrschten. Die spezifischen Biogasraten im Zeitverlauf bei Batch 4 mit Roggen-GPS zeigen ebenfalls, dass die Silage aus Dolgeln mit geringeren  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalten das Maximum zeitlich früher erreicht (vgl. Kap. 4.1.1). Trotzdem unterscheidet sich  $t_{\text{Grenz}}$  bei Batch 4 innerhalb der Varianten mit  $25,6\text{-}29,5 \text{ d}$  kaum, während  $t_{90\%}$  mit  $27,4$  bzw.  $29,3 \text{ d}$  bei der Silage aus Liessow deutlich früher erreicht wird als bei der Silage aus Dolgeln ( $40,2$  bzw.  $43,3 \text{ d}$ ). Im Batch-Versuch wird also aus allen bei der kontinuierlichen Vergärung eingesetzten

NawaRos in weniger als 30 Tagen mehr Biogas als 90 % von  $y_{\max}$  produziert. Auch unterscheiden sich die verwendeten Mais- und Roggensilagen nicht deutlich von den untersuchten Silagen anderer landwirtschaftlicher Betriebe.

Ein Vergleich der bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführten Batch-Versuche zeigt deutlich, dass mit zunehmender Temperatur  $k$  größer wird und damit die Werte für  $t_{\text{Grenz}}$  und  $t_{90\%}$  abnehmen. Die Ergebnisse bei den meso- und thermophilen Versuchen mit  $k$  in einem Bereich zwischen 0,06 und 0,29  $\text{d}^{-1}$  entsprechen den Ergebnissen bei Batch-Versuchen mit organischen Reststoffen, bei denen  $k$  bei 30°C zwischen 0,08 und 0,26  $\text{d}^{-1}$  und bei 40°C zwischen 0,14 bis 0,39  $\text{d}^{-1}$  lag (VEEKEN & HAMELERS 1999).

Bei der psychrophilen Vergärung bei 25°C erfolgt die Biogasbildung nach dem als Diauxie bezeichneten Kurvenverlauf, d.h. nach anfänglich guter Biogasbildung kommt es nach kurzer Zeit zum Erliegen der Biogasproduktion und erst nach wenigen Tagen zum weiteren, jedoch verzögerten Abbau. Dieses Phänomen wird auch beschrieben als Initialabbau in den ersten Tagen und zweiter Abbau, wenn sich ausreichend intermediäre Komponenten angesammelt haben (FERNANDEZ ET AL. 2001). Während dies bei aeroben Prozessen weitverbreitet ist, sind die Ursachen in anaeroben Systemen noch nicht ausreichend untersucht (MISI & FORSTER 2001). Anhand eines Modells wurde bereits in den 1980er Jahren beschrieben, dass bei Batch-Versuchen die Gasproduktion zu unterschiedlichen Zeiten erfolgt (HOBSON 1985).  $R^2$  in Höhe von 97,21-99,44 % zeigt schon, dass keine sehr gute Kurvenanpassung möglich ist. Der Wert für  $k$  ist im Falle der Vergärung von Mais-, Rüben- und Roggensilage verschwindend gering, und es werden erst nach 74,7, 62,2 bzw. 77,8 Tagen 90 % von  $y_{\max}$  erzielt.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Prozesstemperatur zwischen 25°C und 55°C keinen wesentlichen Einfluss auf die maximal erzielbare Methanausbeute hat. Lediglich bei Rübensilage ist  $y_{\text{CH}_4}$  mit 0,44  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS bei der Vergärung bei 25°C höher als bei 35°C und 55°C. In diesen Fällen werden Methanausbeuten von 0,33-0,38  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS erzielt. Vergleiche meso- und thermophiler Versuche mit Futterrübensilage haben jedoch ebenfalls ergeben, dass in beiden Fällen gleich hohe Methanausbeuten erzielt werden (HASSAN 2003).

Auffällig bei den vorliegenden Versuchen sind die deutlich niedrigeren Methangehalte bei höheren Temperaturen. Dies wird vermutlich durch die geringere Wasserlöslichkeit des Kohlendioxids mit steigender Temperatur hervorgerufen. So beträgt zum Beispiel bei der Vergärung von Maissilage der Methangehalt im Biogas bei 55°C 47-48 % und



bei 25°C deutlich höhere 56,5 %. Versuchsbedingt wird also eine höhere Biogasausbeute bei 55°C gegenüber der Vergärung bei 25°C gemessen. Stöchiometrisch sind maximale Biogasausbeute eines Substrates und Methangehalt im Biogas festgelegt und nicht temperaturabhängig. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich bei höheren Temperaturen nicht ein Teil der gebildeten Säuren und Alkohole verflüchtigt und in die Gasometer entweicht, wo es nicht mehr zu Biogas abgebaut wird. Auch deuten neueste Erkenntnisse darauf hin, dass die bei den Batch-Versuchen eingesetzten Faulflaschen aus Polyethylen bei höheren Temperaturen möglicherweise in ihrer Gasdichtigkeit nachlassen. Dafür spricht ebenfalls, dass die Methanausbeuten bei der thermophilen Vergärung jeweils im unteren Bereich im Vergleich mit den anderen Versuchen liegen. Man kann demnach davon ausgehen, dass bei Batch-Versuchen mit höheren Temperaturen aufgrund der Verflüchtigung von Säuren und Alkoholen sowie einer eventuellen Undichtigkeit der Faulflaschen versuchsbedingt etwas geringere Methanausbeuten zu erzielen sind. Wegen der geringeren Löslichkeit des Kohlendioxids weist das Biogas andererseits geringere Methangehalte auf und es ergibt sich damit wieder eine höhere Biogasausbeute. Dem widerspricht GUNASEELAN (1997), der aus Literaturangaben zusammenfasst, dass bei Batch-Versuchen die Methanausbeute und Effizienz der Vergärung im thermophilen Optimum bei 55°C höher ausfällt als im mesophilen Optimum bei 40°C.

#### 4.1.3 Diskontinuierliche Vergärung von Rinder- und Schweinegülle

Die gemittelten Analysenergebnisse der Rindergüllen aus unterschiedlichen Lieferungen (vgl. Tab. 9) zeigen keine deutlichen Unterschiede hinsichtlich pH, LF, NH<sub>4</sub>-N und N<sub>Kjel</sub>. Bezüglich TS und oTS bestehen im Wesentlichen Unterschiede zwischen RG 2 mit einem Mittelwert von 9,9 % TS und 83,0 % oTS in TS und RG 4, die einen niedrigeren TS-Gehalt in Höhe von 7,1 % mit 78,7 % oTS aufweist. RG 1 und RG 3 befinden sich mit TS-Gehalten von 8,0 bzw. 8,9 % im Mittelfeld. Diese Tendenz spiegelt sich auch in den einzelnen Abfüllungen jeder Lieferung wider, die in den Batch-Versuchen untersucht wurden. Die bei Batch 9 eingesetzte Schweinegülle weist mit 7,1 % TS einen etwas höheren TS-Gehalt auf als der Mittelwert von 6,0 % bei der Schweinegülle für die mesophilen kontinuierlichen Versuche.

Bei den Batch-Versuchen mit Rindergüllen erzielen Kurvenanpassungen bei mesophiler Vergärung über die Hill-Funktion und bei thermophiler Vergärung über die Chapman-Funktion wie bei den NawaRos hohe Werte für  $R^2$  von über 99,6 % (Tab. 15). Wie bei den NawaRos kann auch hier bei der psychrophilen Vergärung mit  $R^2$  von 99,15 % keine sehr hohe Genauigkeit der Kurvenanpassung und keine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erzielt werden.

**Tab. 15: Parameter  $y_{\max}$ , Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  aus Kurvenanpassungen und daraus berechnete Werte  $t_{\text{Grenz}}$ ,  $t_{90\%}$  sowie Methanausbeute  $y_{\text{CH}_4}$  und Methangehalt  $C_{\text{CH}_4}$  bei Batch-Versuchen mit Rindergülle (RG) und Schweinegülle (SG)**

Gülle	Batch	Temp. [°C]	$y_{\max}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$k$ [d <sup>-1</sup> ]	$R^2$ [%]	$t_{\text{Grenz}}$ [d]	$t_{90\%}$ [d]	$y_{\text{CH}_4}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$C_{\text{CH}_4}$ [%]
RG 1-alt	Batch 2	35	0,48	0,06	99,79 <sup>2)</sup>	22,3	19,9	0,30	64,0
RG 2-1 frisch	Batch 2	35	0,44	0,07	99,73 <sup>2)</sup>	21,3	19,0	0,28	63,4
RG 2-1 gefroren	Batch 2	35	0,45	0,08	99,92 <sup>2)</sup>	21,1	19,8	0,29	63,9
RG 3-2	Batch 5	35	0,42	0,05	99,87 <sup>2)</sup>	23,4	24,7	0,26	64,0
RG 1-11	Batch 5	35	0,44	0,03	99,88 <sup>2)</sup>	24,4	25,4	0,30	69,4
RG 2-12	Batch 5	35	0,47	0,03	99,86 <sup>2)</sup>	24,6	26,2	0,31	65,3
RG 4-2	Batch 7	55	0,42	0,07	99,59 <sup>1)</sup>	24,1	21,3	0,25	60,3
RG 3-frisch	Batch 7	55	0,32	0,07	99,75 <sup>1)</sup>	24,4	21,5	0,19	60,0
RG 3-gefr.	Batch 7	55	0,31	0,07	99,73 <sup>1)</sup>	24,7	21,8	0,19	60,6
RG 4-6 <sup>3)</sup>	Batch 8	25	0,37	<0,01	99,15 <sup>2)</sup>	77,0	77,7	0,25	67,0
SG 1	Batch 9	35	0,51	0,09	99,19 <sup>2)</sup>	25,8	26,2	-	-

<sup>1)</sup> Kurvenanpassung über Chapman-Funktion (Gl. 15)

<sup>2)</sup> Kurvenanpassung über Hill-Funktion (Gl. 14)

<sup>3)</sup> Mittelwert von dreifachem statt doppeltem Ansatz

Ergebnisse aus Batch 2 und 5 zeigen, dass sich die Rindergüllen 1 bis 3 hinsichtlich  $y_{\max}$  und  $y_{\text{CH}_4}$  mit Werten von 0,42 bis 0,48 bzw. 0,26 bis 0,31 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS bei mesophiler Vergärung nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Der Methangehalt im Biogas schwankt dabei zwischen 63,4 und 65,3 % bzw. als Extremwert 69,4 % bei RG 1-11. Auch das Einfrieren der Rindergülle scheint keinen Einfluss auf den Biogasprozess zu haben. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die methanogenen Mikroorganismen durch den Einfrierprozess nicht vollständig zerstört werden und die Gülle damit wie bei vergleichbaren Versuchen aus der Literatur (HASHIMOTO 1984) durch Einfrieren konserviert werden kann. Auch hier werden bei der thermophilen Vergärung (Batch 7) mit Werten von 0,19 bzw. 0,25 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS geringere Methanausbeuten erzielt (vgl. Kap. 4.1.2). Ebenso besteht bei thermophiler Vergärung das Biogas mit 60,0-60,6 % zu geringerem Anteil aus Methan, da sich weniger Kohlendioxid im Gärrest löst. Dementsprechend übertrifft der Methangehalt im Biogas bei psychrophiler Vergärung mit 67,0 % den Gehalt im Biogas bei mesophiler oder thermophiler Vergärung.

Bei Batch 7 liegt  $k$  in Höhe von  $0,07 \text{ d}^{-1}$  trotz höherer Prozesstemperatur im Bereich der Werte bei den mesophilen Versuchen mit  $0,03$  bis  $0,08 \text{ d}^{-1}$ . In allen Fällen ist dabei  $t_{\text{Grenz}}$  nach 21,1 bis 24,7 Tagen erreicht. Nur bei der psychrophilen Vergärung liegen  $t_{\text{Grenz}}$  und  $t_{90\%}$  erst bei 77,0 bzw. 77,7 Tagen. Batch-Versuche mit Gülle im mesophilen Bereich bestätigen, dass nach 15-18 Tagen 80-85 % des Maximums erzielt worden sind (DEMIRBAS 2006).

Bei der mesophilen Vergärung von Schweinegülle wird mit  $y_{\text{max}}$  von  $0,51 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ein höheres Biogaspotential ermittelt als bei Rindergülle. Angaben zu Methanausbeuten können hier aufgrund fehlender Gasanalysen nicht getroffen werden. Es ist aber sicher, dass diese niedriger ausfallen würden als es mit  $0,48 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  für Schweinegülle bei meso- und thermophiler Vergärung im Batch-Versuch angegeben wird (HASHIMOTO 1984).

Nach GRONAUER ET AL. (2004) wird aus Gülle von Wiederkäuern, die mit rohfaserreichem Futter gefüttert werden, mit  $0,16 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ebenfalls eine geringere Methanausbeute als aus Schweinegülle mit  $0,23 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  erzielt. Auch Versuche mit jeweils sieben Proben Rinder- und Schweinemist bestätigen, dass sowohl die theoretisch berechneten, als auch die in Batch-Versuchen ermittelten Methanausbeuten bei Schweinemist deutlich höher ausfallen. Eine Ursache wird in den höheren Fettgehalten des Schweinedungs gesehen (MOLLER ET AL. 2004). Auch SCHATTNER & GRONAUER (2000) geben mit einer Spanne für Literaturdaten von  $0,2$ - $0,4$  für Rindergülle niedrigere Biogasausbeuten als bei Schweinegülle mit  $0,30$ - $0,43 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  an. In früheren Versuchen war das Methanpotential mit  $0,5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bei Schweinegülle ebenfalls signifikant höher als bei Rindergülle mit  $0,20$ - $0,35 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  (HASHIMOTO 1983).

## 4.2 Kontinuierliche Versuche

### 4.2.1 Biogasausbeuten und -zusammensetzungen

Die Biogasausbeuten  $y_B$  aller kontinuierlich durchgeführten Versuche sind zusammen mit der jeweiligen Raumbelastung  $B_R$  im Zeitverlauf im Anhang dargestellt (Abb. A 1 bis Abb. A 5). In jeder Graphik steht die Monovergärung eines NawaRos den beiden entsprechenden Kovergärungs-Varianten mit 33 % und 67 % oTS aus dem Kosubstrat und der Vergärung der reinen Gülle gegenüber. Angaben zu  $y_B$  und  $B_R$  sowie die Anzahl der Messwerte  $n$  beziehen sich auf Wochen-Mittelwerte.

#### Mesophile Vergärung

Bei der mesophilen Vergärung der NawaRos auf der Basis von Rindergülle (Abb. A 1) ist ein deutlich abnehmender Trend der Biogasausbeuten im Zeitverlauf bei gesteigerten Raumbelastungen zu verzeichnen. Dieser Trend ist bei der Vergärung von Rübensilage allerdings weniger stark ausgeprägt als bei Mais- und Roggensilage. In allen Fällen wurde zu Versuchsbeginn die Raumbelastung über 12 Wochen konstant bei  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gehalten. Anschließend wurde  $B_R$  bis auf Werte in Höhe von ca.  $6 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bei den Kovergärungen und ca.  $4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bei den Monovergärungen gesteigert. Bei der ersten Raumbelastungsstufe werden mittlere Biogasausbeuten in Höhe von 0,82 bei Maissilage, 0,92 bei Rübensilage, 0,80 bei Roggen-GPS und  $0,52 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bei Vergärung von reiner Rindergülle erzielt ( $n=9-11$ ). Bei einer gesteigerten Raumbelastung von etwa  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  fallen die Biogasausbeuten mit Mittelwerten von 0,67, 0,86, 0,63 bzw. 0,38  $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  für die genannten Substrate geringer aus ( $n=4-5$ ). Bei der Monovergärung von Maissilage tritt ab  $B_R$  von  $4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  eine deutliche Hemmung auf, und  $y_B$  fällt schlagartig ab. Bei der Monovergärung von Rübensilage wurde  $B_R$  in der 51. bis 53. Woche (hier nicht dargestellt) von 4,0 auf  $5,4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gesteigert, was ein abruptes Erliegen der Biogasproduktion mit sich brachte. Bei der Roggen-GPS als Monosubstrat liegen für die Beschreibung dieses Überlastungsprozesses nicht genügend Daten vor. Bei allen untersuchten Kovergärungen und der Vergärung reiner Rindergülle ist ebenfalls ein besonders ausgeprägter Rückgang der Biogasausbeute bei gesteigerter Raumbelastung von über  $4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (43. bis 46. Woche) zu beobachten.

Bei der mesophilen Vergärung auf Basis von Schweinegülle (Abb. A 2) wird  $y_B$  erst ab der 19. Woche ausgewertet, da erst ab diesem Zeitpunkt eine einheitliche Gasmengenerfassung durchgeführt wurde. Die kontinuierliche Beschickung der Reaktoren erfolgte jedoch auch in den ersten 19 Wochen überwiegend bei  $B_R$  von  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

Bei der Vergärung von Maissilage als Mono- und Kosubstrat sind hier nur geringfügige Auswirkungen von  $B_R$  auf  $y_B$  zu verzeichnen. Die gemittelte Biogasausbeute fällt bei der Monovergärung bei einer Belastungssteigerung von 1 auf etwa  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  von 0,83 ( $n=4$ ) nur auf  $0,76 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ( $n=10$ ) ab. Bei der Vergärung von Rübensilage, Roggen-GPS und Schweinegülle sowie den entsprechenden Kovergärungen sind hingegen ähnliche Tendenzen von abnehmenden Biogasausbeuten bei gesteigerter Raumbelastung wie bei der Vergärung auf Rindergüllen-Basis zu erkennen. Dabei liegen die Gasausbeuten bei  $B_R$  von  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  mit 0,96 für Rübensilage, 0,78 für Roggen-GPS und  $0,43 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  für Schweinegülle ( $n=3-4$ ) deutlich über der Biogasausbeute bei einer Raumbelastung von etwa  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  mit 0,87, 0,61 bzw.  $0,32 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ( $n=5-11$ ). Bei allen Varianten wurde  $B_R$  auf ca.  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gesteigert. Die Monovergärungs-Varianten wurden in der Regel mit beginnender Prozesshemmung abgebrochen.

Bei den genannten mesophilen Versuchen (Abb. A 1 und Abb. A 2) ist deutlich zu erkennen, dass mit der Monovergärung der NawaRos die höchsten und mit der Vergärung der reinen Gülle die niedrigsten Biogasausbeuten erzielt werden. Die Kurven der Kovergärungs-Varianten verlaufen dabei parallel zwischen den beiden Extremen. Dieser Zusammenhang wird deutlich, wenn man die Biogasausbeuten mehrerer Mischungen bei einer festgelegten Raumbelastung von z.B.  $3 \pm 0,25 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  über den Anteil der oTS aus dem Kosubstrat bezogen auf die oTS in der Mischung  $p_E$  abträgt (Abb. 14).

In allen Fällen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen  $y_B$  und  $p_E$ . Die  $B_R$ -abhängige Biogasausbeute einer Mischung aus NawaRo und Gülle  $y_M$  lässt sich also bei gegebenem Anteil der oTS aus dem NawaRo bei Kenntnis der Gasausbeuten der Einzelsubstrate berechnen (Gl. 32). Dabei ist zu beachten, dass sich die Gasausbeuten der Einzelsubstrate  $y_K$  und  $y_G$  auf die gleiche Raumbelastung beziehen müssen wie die für die Vergärung der Mischung angestrebte.

$$y_M = y_G + (y_K - y_G) \cdot p_E \quad \text{Gl. 32}$$

$y_M$ :	oTS-Biogasausbeute aus der Gülle-Kosubstrat-Mischung
$y_G$ :	oTS-Biogasausbeute aus der Gülle
$y_K$ :	oTS-Biogasausbeute aus dem Kosubstrat
$p_E$ :	Anteil oTS aus dem Kosubstrat in der Mischung mit Gülle

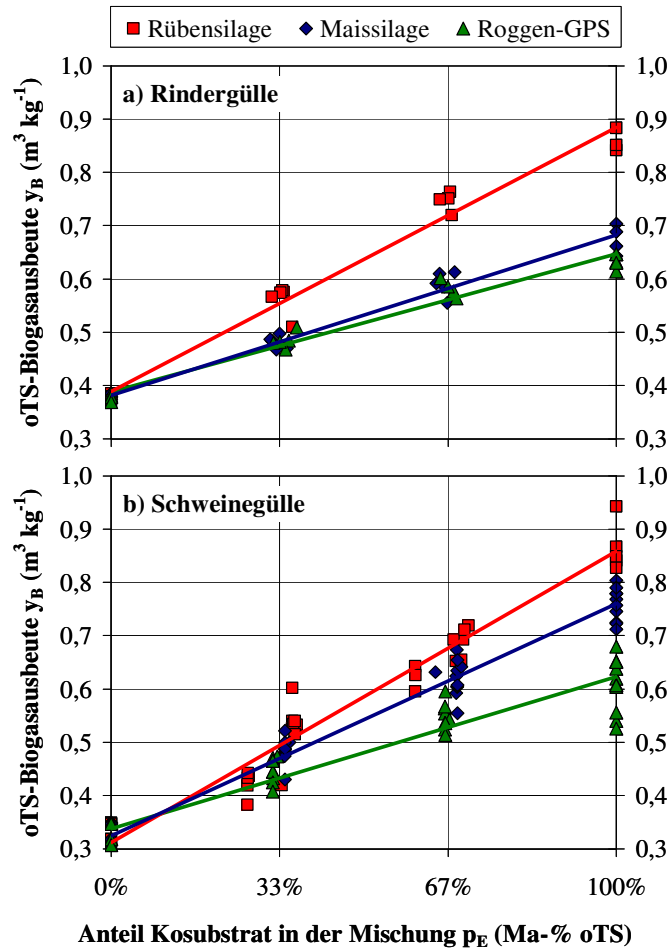


Abb. 14: oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  bei verschiedenen oTS-Anteilen aus NawaRos in der Mischung mit a) Rindergülle und b) Schweinegülle bei einer Raumbelastung von  $3 \pm 0,25 kg m^{-3} d^{-1}$

In der Literatur wurden teilweise bei der gemeinsamen Vergärung von NawaRos und Gülle Synergieeffekte hinsichtlich  $y_B$  beobachtet (EDELMAHN ET AL. 2000, MUKENGELE ET AL. 2006). Dies kann durch die vorliegenden Versuchsergebnisse nicht bestätigt werden. Mögliche Synergieeffekte machen sich jedoch auch hier wie in der Literatur beschrieben hinsichtlich der Prozessstabilität bei höheren Raumbelastungen positiv bemerkbar, wenn bei Mischungen mit Gülle die Pufferkapazität zum Tragen kommt (SCHATTNER & GRONAUER 2000). Versuche mit Futterrübensilage zeigten, dass bei einer Verweildauer von 20 Tagen (vgl. Abb. 20 für Übertragung auf  $B_R$ ) maximale Biogasausbeuten bei einem Mischungsverhältnis von 75 % oTS aus der Silage in der Mischung mit Rindergülle bei mesophiler Vergärung und von 50 % bei thermophiler Vergärung erzielt werden (ABDEL-HADI ET AL. 2002). Zu berücksichtigen ist dabei aber, dass gleiche  $t_m$  bei unterschiedlichen Mischungen aus Silage und Gülle unterschiedliche  $B_R$  mit sich bringen. Nichtsdestotrotz kam es bei alleiniger Vergärung von Gehaltsrübensilage zu reduzierten Methanausbeuten je kg Substrat bei sehr hohen Raumbelastungen und instabilen pH-Werten (ABDEL-HADI ET AL. 2002).

### Thermophile Vergärung

Bei der thermophilen Vergärung der NawaRos auf Basis von Rindergülle (Abb. A 3) ist bei vergleichbaren Startwerten die Abnahme der Biogasausbeute im Zeitverlauf bei gesteigerter Raumbelastung weniger deutlich zu erkennen als bei der mesophilen Vergärung. Es kann also geschlussfolgert werden, dass bei höheren Temperaturen ein schnellerer Abbau erfolgt, so dass auch bei höheren Raumbelastungen noch hohe Gasausbeuten erzielt werden. Ähnlich wie bei der mesophilen Vergärung betragen die gemittelten Biogasausbeuten bei  $B_R$  von etwa  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bei der Vergärung von Mais-silage 0,78, Rübensilage 0,81, Roggen-GPS 0,78 und Rindergülle  $0,44 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ( $n=9-14$ ). Bei einer Raumbelastung von etwa  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ist  $y_B$  bei Maissilage und Rindergülle jedoch noch immer hoch mit Mittelwerten von 0,74 bzw.  $0,38 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ( $n=5$ ). Bei der thermophilen Monovergärung von Rübensilage und Roggen-GPS bewirkt  $B_R$  von etwa  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  schon deutliche Hemmungen, die bis zum Erliegen der Biogasproduktion führen. Bei allen thermophilen Kovergärungen und der Vergärung reiner Rindergülle wurde  $B_R$  bis maximal  $4,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gesteigert, was in keinem der Fälle eine ausgeprägte Hemmung des Prozesses verursacht.

Bei der thermophilen Monovergärung der NawaRos auf Basis von Schweinegüllen-Impfschlamm liegen relativ große Schwankungen bezüglich  $y_B$  vor (Abb. A 4). Während der ersten Versuchsphase werden bei  $B_R$  von  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  Mittelwerte für  $y_B$  aus Mais-, Rüben- und Roggensilage von 0,80, 0,84 bzw.  $0,76 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ( $n=11-13$ ) erzielt. Damit unterscheiden sich die Ergebnisse kaum von denen bei der Vergärung auf Basis vom Rindergüllen-Impfschlamm. Es ist jedoch eine deutlichere Abnahme von  $y_B$  bei gesteigerter Raumbelastung zu erkennen. Mit  $B_R$  von über  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  kommt es bei allen Monovergärungen zu einem starken Rückgang in der Biogasproduktion. Die Kovergärungs-Varianten und die Versuchsreihe mit reiner Schweinegülle wurden während der Versuchsphase mehrfach unterbrochen, da es nach Steigerungen der Raumbelastung häufig zu sehr starken Prozessstörungen kam. In diesen Fällen liegen nicht ausreichend Versuchsergebnisse vor, um den Einfluss von  $B_R$  auf  $y_B$  beschreiben zu können. Tendenziell ist jedoch auch hier zu erkennen, dass  $y_B$  bei geringen Werten von  $B_R$  mit zunehmendem Kosubstratanteil in der Mischung steigt (vgl. Gl. 32). Aus reiner Schweinegülle wurde dabei von der 4. bis 6. Woche bei  $B_R$  von  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ein Mittelwert für  $y_B$  von  $0,48 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  beobachtet. Bei  $B_R$  von  $2,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (46.-50. Woche) werden mit Mittelwerten in Höhe von  $0,10 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  deutlich niedrigere Gasausbeuten gegenüber  $0,42 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bei mesophiler Vergärung erzielt. Die

Ergebnisse deuten darauf hin, dass entgegengesetzt zur mesophilen Vergärung auf Basis von Rindergülle die Stabilität des Prozesses mit höherem Gülleanteil nicht zu- sondern abnimmt (s. Kap. 4.2.2).

### **Psychrophile Vergärung**

Bei der psychrophilen Vergärung von Rindergülle und Maissilage als Monosubstrat können die Gasausbeuten von 41 Wochen bei  $B_R$ -Steigerungen von ca. 0,5 auf 1,7-1,9  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  ausgewertet werden (Abb. A 5). Die Tendenz der abnehmenden  $y_B$  bei gesteigerter  $B_R$  ist deutlich nur bei der Gülle-Vergärung zu erkennen. Bei der Vergärung von Maissilage liegen relativ große Schwankungen zwischen den Einzelwerten vor. Das Niveau der Gasausbeuten liegt mit einem maximalen Wert von  $0,75 \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$  bei  $B_R$  von  $0,53 \text{ kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  unter dem der mesophilen und thermophilen Monovergärung von Maissilage.

Die vorliegenden Ergebnisse deuten also darauf hin, dass die Abbaugeschwindigkeit der organischen Substanz im kontinuierlichen Prozess vom jeweiligen Substrat, dem eingesetzten Impfmateriail, der Raumbelastung und der Prozesstemperatur abhängt.

### **Biogas-Zusammensetzungen**

Die Auswertung der Biogas-Zusammensetzung im Zeitverlauf (hier nicht dargestellt) zeigt, dass diese im ungehemmten Bereich unabhängig von  $B_R$  zu sein scheint. Der Literatur sind unterschiedliche Aussagen über einen möglichen Zusammenhang zu entnehmen. Bei kontinuierlichen Versuchen mit Schweinegülle zeigten sich bei unterschiedlichen Werten für  $B_R$  einheitliche Methangehalte von 61 % bei der thermophilen Vergärung und ansteigende Methangehalte mit zunehmender  $B_R$  bei mesophiler Vergärung (HASHIMOTO 1983). Bei Lebensmittelabfällen wurde hingegen nachgewiesen, dass mit zunehmender Raumbelastung und abnehmender mittlerer Verweilzeit der Methangehalt im Biogas abnimmt (HEO ET AL. 2003). Versuche mit Rindermist (SANCHEZ ET AL. 1992) bzw. Lebensmittelabfällen (BOLZONELLA ET AL. 2003) wiesen schließlich nach, dass es keinen Einfluss von  $t_m$  bzw.  $B_R$  auf den Methangehalt gibt. Bei den vorliegenden Versuchen nimmt der Methangehalt im Biogas erst bei hohen Raumbelastungen und bereits deutlich ausgeprägter Prozesshemmung ab. Im Folgenden wird daher auf die im ungehemmten Bereich gemittelten Biogas-Zusammensetzungen je Versuchsvariante eingegangen (Tab. 16). Da das Biogas jeweils über einen Zeitraum von mindestens einem Tag im Gasbeutel gesammelt wurde und erst mehrere Stunden nach der täglichen Zugabe analysiert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die



Biogas-Zusammensetzung trotz semi-kontinuierlicher Betriebsform repräsentativ ist. Bei Versuchen mit Futterrübensilage zeigte sich, dass kurz nach der Zugabe der Gehalt an CO<sub>2</sub> auf bis zu 50 % anstieg. Danach sank er kurzfristig stark ab und pendelte sich nach einigen Stunden bei 31 % ein (ANONYMUS 2006A).

**Tab. 16: Anteile Methan CH<sub>4</sub>, Kohlendioxid CO<sub>2</sub> und Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S im Biogas bei der Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Gülle (± Standardabweichung)**

Anteil in Mischung	mesophil			thermophil		
	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub> S [ppm]	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub> S [ppm]
<b>Basis Rindergülle</b>						
100 % Maissilage	54,5 ± 1,5	45,0 ± 2,2	252 ± 401	56,5 ± 1,2	45,2 ± 1,7	41 ± 44
67 % Maissilage	56,2 ± 1,1	42,6 ± 1,4	568 ± 438	57,6 ± 1,6	43,2 ± 1,6	185 ± 223
33 % Maissilage	58,2 ± 1,1	40,1 ± 1,4	1061 ± 663	59,0 ± 1,3	41,2 ± 1,3	82 ± 200
100 % Rübensilage	55,4 ± 2,4	42,7 ± 3,3	74 ± 187	56,7 ± 2,6	44,1 ± 3,1	16 ± 13
67 % Rübensilage	56,4 ± 2,1	41,6 ± 2,9	219 ± 312	59,1 ± 2,4	41,1 ± 2,4	27 ± 16
33 % Rübensilage	58,4 ± 1,3	39,8 ± 1,4	720 ± 592	60,9 ± 1,7	40,3 ± 1,7	798 ± 635
100 % Roggen-GPS	57,4 ± 1,3	40,6 ± 1,5	209 ± 304	58,6 ± 1,8	42,3 ± 2,3	29 ± 18
67 % Roggen-GPS	58,5 ± 1,3	39,6 ± 1,7	747 ± 539	59,6 ± 2,3	41,3 ± 2,5	403 ± 419
33 % Roggen-GPS	60,0 ± 1,2	38,0 ± 1,2	1148 ± 635	60,7 ± 1,9	40,3 ± 1,8	839 ± 572
100 % Rindergülle	61,5 ± 2,0	35,9 ± 1,6	1405 ± 733	61,9 ± 1,4	38,9 ± 1,5	1208 ± 669
<b>Basis Schweinegülle</b>						
100 % Maissilage	52,1 ± 3,3	43,9 ± 3,2	225 ± 152	50,4 ± 1,2	37,0 ± 2,0	49 ± 33
67 % Maissilage	53,5 ± 1,5	41,2 ± 1,6	641 ± 180	48,3 ± 3,3	36,8 ± 2,8	321 ± 254
33 % Maissilage	56,1 ± 1,9	36,3 ± 1,7	1015 ± 454	53,9 ± 4,0	33,5 ± 4,6	534 ± 403
100 % Rübensilage	51,2 ± 4,0	44,2 ± 3,5	111 ± 53	52,0 ± 3,2	36,8 ± 2,7	47 ± 61
67 % Rübensilage	55,3 ± 2,2	39,8 ± 1,1	505 ± 145	50,6 ± 4,6	34,9 ± 3,4	120 ± 127
33 % Rübensilage	57,8 ± 2,0	35,8 ± 2,6	945 ± 298	50,0 ± 5,6	33,9 ± 4,5	387 ± 309
100 % Roggen-GPS	54,1 ± 1,8	38,9 ± 1,4	114 ± 25	51,1 ± 2,0	36,4 ± 1,8	129 ± 136
67 % Roggen-GPS	55,5 ± 1,6	37,6 ± 1,1	355 ± 219	51,2 ± 2,4	35,0 ± 2,7	195 ± 195
33 % Roggen-GPS	57,6 ± 1,7	34,3 ± 1,0	668 ± 297	50,6 ± 5,5	34,1 ± 3,6	362 ± 320
100 % Schweinegülle	61,3 ± 2,3	29,1 ± 1,1	828 ± 324	51,0 ± 6,1	32,9 ± 4,8	764 ± 358

Ähnlich wie bei den Biogasausbeuten besteht offenbar auch beim Methan- bzw. Kohlendioxid-Gehalt des Biogases ein annähernd linearer Zusammenhang zum Anteil an oTS aus dem Kosubstrat in der Mischung mit Gülle (Abb. A 6). Es ist bekannt, dass kohlenhydratreiche Pflanzen niedrigere Methankonzentrationen im Biogas aufweisen, da nach stöchiometrischen Berechnungen aus Kohlenhydraten ein Methangehalt im Biogas von nur 50 % erreicht wird (OECHSNER ET AL. 2003). Bei der mesophilen Monovergärung der NawaRos auf Basis des Rindergüllen-Impfschlamms liegen die Methangehalte im Biogas bei 54,5 %, 55,4 % und 57,4 % für Mais-, Rüben- und Roggensilage. Mit abnehmendem Anteil Kosubstrat in der Mischung bis hin zu reiner Rindergülle-Vergärung steigt der Methangehalt im Biogas auf 61,5 % an. Analog nimmt der Gehalt an Kohlendioxid von 45,0 %, 42,7 % bzw. 40,6 % bis 35,9 % bei der Gülle-Vergärung stetig ab. Damit werden ähnlich hohe Methangehalte erzielt wie in der Literatur für kontinuierliche Vergärung angegeben. Z.B. zeigten Versuche, dass der

Methangehalt im Biogas bei der Vergärung von reiner Maissilage bei 57 % lag (STEWART ET AL. 1984). In Praxis-Versuchen lagen die Methangehalte bei Kovergärung aus ca. 64 % Maissilage mit Gülle ebenfalls bei 54 % (GRUBER 2004). Auch ein Vergleich der Gülle- und Kovergärung mit Maissilage im Labormaßstab zeigte, dass der Methangehalt von 57-60 % auf 54-57 % absinkt (LEMMER & OECHSNER 2001A).

Bei der thermophilen Vergärung auf Basis von Rindergülle werden im Mittel um 0,4-2,7 % höhere Methangehalte erzielt als bei der mesophilen. Die Linearität zu  $p_E$  ist in gleichem Maße gegeben. Trotz der höheren Methangehalte bei thermophiler Vergärung übertreffen auch die Kohlendioxidgehalte stets die der mesophilen Vergärung. Die Summe aus  $CH_4$  und  $CO_2$  liegt aufgrund von Messungenauigkeiten rein rechnerisch bei der mesophilen Vergärung durchschnittlich bei 97-100 % und bei den thermophilen Versuchen bei 100-101 %. Als Ursache für die etwas höheren Methan- und Kohlendioxidgehalte im Biogas bei thermophiler Vergärung können also versuchsbedingte Einflussgrößen in den aufeinander folgenden Versuchsjahren nicht ausgeschlossen werden. Versuche mit Rübensilage als Monosubstrat ergaben für mesophile und thermophile Vergärung etwa gleiche Methangehalte im Biogas, die mit 62-64 % allerdings sehr hoch ausfallen (SCHERER ET AL. 2003).

Bei den Versuchen auf Basis der Schweinegülle liegen jeweils weniger Gasanalysen vor (mesophil  $n=7-18$  bzw. thermophil  $n=9-34$ ), so dass die Mittelwert-Bildung nicht so aussagekräftig ist wie bei den Versuchen auf Basis der Rindergülle-Vergärung ( $n=51-64$  bzw.  $n=40-50$ ). Bei der mesophilen Vergärung auf Basis von Schweinegülle werden bei den Monovergärungen geringere Methan- und Kohlendioxid-Gehalte gemessen als bei den Versuchen auf Basis der Rindergülle. Dementsprechend beträgt die Summe der beiden Gase auch nur 90-96 %, was ebenfalls an einer Ungenauigkeit des Gasanalysegerätes liegen kann. Der lineare Trend des zunehmenden  $CH_4$ -Gehaltes und abnehmenden  $CO_2$ -Gehaltes bei geringerem Anteil an Kosubstrat liegt auch hier deutlich vor. Damit besteht das Biogas bei der mesophilen Vergärung reiner Schweinegülle ähnlich wie bei der Rindergülle-Vergärung aus 61,3 %  $CH_4$  und 29,1 %  $CO_2$ . Auch bei der thermophilen Vergärung fallen alle Methangehalte deutlich niedriger aus als auf Basis von Rindergülle. Darüber hinaus liegt der Methangehalt bei der reinen Güllevergärung mit 51,0 % teilweise unterhalb des Methangehaltes bei der Monovergärung. In diesen Fällen betragen die  $CH_4$ -Gehalte für Maissilage 50,4 %, für Rübensilage 52,0 % und für Roggen-GPS 51,1 %. Beide Phänomene können durch die erheblich größere Hemmung der thermophilen Vergärung bei Einsatz von N-reicher Schweinegülle gegenüber

Rindergülle erklärt werden. Auch bei den Versuchen von HASHIMOTO (1983) wurde aus Schweinegülle Biogas produziert, das bei 55°C nur  $41,7 \pm 10,7$  % Methan enthielt und damit deutlich weniger als das Biogas bei 35°C mit  $60,9 \pm 0,8$  %. Ein Vergleich der meso- und thermophilen Vergärung von organischen Reststoffen ergab mit 67 % Methan im Biogas einen deutlich höheren Gehalt im mesophilen Bereich gegenüber dem thermophilen Bereich mit 59 % (GALLERT & WINTER 1997).

Bei der psychrophilen Vergärung besteht das Biogas bei der Monofermentation von Maissilage auf der Basis von Rindergüllen-Impfschlamm aus 54,5 % CH<sub>4</sub> und 40,9 % CO<sub>2</sub>. Damit ist der Methangehalt nahezu identisch mit dem der entsprechenden mesophilen Vergärung. Bei der psychrophilen Vergärung von Rindergülle ergeben sich mittlere Methangehalte in Höhe von 62,3 % und mittlere CO<sub>2</sub>-Gehalte von 32,2 %. Der Methangehalt ist damit um 0,8 % höher als bei den mesophilen Rindergülle-Versuchen.

Die Gehalte an Schwefelwasserstoff im Biogas unterliegen sehr starken Schwankungen (Tab. 16), aus den Mittelwerten lassen sich jedoch ebenfalls Trends ableiten (Abb. A 7). So wie der CH<sub>4</sub>-Gehalt steigt auch der Gehalt an H<sub>2</sub>S im Biogas mit abnehmendem Anteil Kosubstrat in der Mischung deutlich an. Höchste Gehalte werden bei mesophiler Vergärung auf Basis von Rindergülle erzielt. Bei der mesophilen Vergärung von Mais- und Rübensilage unterscheidet sich der Einsatz von Rinder- und Schweinegülle bezüglich des H<sub>2</sub>S-Gehaltes nicht deutlich. Nur bei der Roggen-Vergärung fallen die H<sub>2</sub>S-Gehalte bei der Vergärung auf Basis von Schweinegülle niedriger aus. In allen Fällen liegen die Gehalte an H<sub>2</sub>S bei mesophiler Vergärung deutlich höher als bei der thermophilen Vergärung.

#### 4.2.2 Chemische Analysen der Zu- und Abläufe

Chemische Analysen der Abläufe bezüglich pH-Wert, Anteil organischer Säuren sowie Gesamtstickstoff N<sub>ges</sub> und Ammonium-Stickstoff NH<sub>4</sub>-N dienen der Charakterisierung des kontinuierlichen Biogasprozesses hinsichtlich seiner Stabilität. Diese wöchentlich ermittelten Analysenergebnisse im Zeitverlauf sind im Anhang für die mesophilen (Abb. A 8 bis Abb. A 10) und thermophilen Versuche (Abb. A 11 bis Abb. A 13) dargestellt. Ergänzend enthalten die Graphiken Angaben zu N<sub>ges</sub> und NH<sub>4</sub>-N des Inputs. Dabei entsprechen die Angaben bei den Monovergärungen und der Gülle-Vergärung auf Basis des Rindergüllen-Impfschlammes den Mittelwerten aller Analysen. Da die Analysen der NawaRos nur am ATB durchgeführt wurden, werden bei den Versuchen

auf Basis des Schweinegülle-Impfschlammes Mittelwerte aller am ATB durchgeführten Analysen bezüglich  $N_{\text{ges}}$  und  $NH_4\text{-N}$  aus den NawaRos zugrunde gelegt. Bei den Kovergärungs-Varianten ergeben sich die Gehalte aus den entsprechend gemittelten Analysenergebnissen und dem zeitlich geringfügig variierenden Frischmasse-Anteil des Kosubstrates und der Gülle in der Mischung.

Die Analysenergebnisse der Reaktorabläufe bestätigen die Aussagen, dass es zwischen der 30. und 40. Woche bei der mesophilen Monovergärung von Maissilage auf Basis des Rindergülle-Impfschlammes sowie bei allen thermophilen Monovergärungs-Varianten zu Prozesshemmungen kommt, die zwischen der 40. und 50. Woche zu starken Übersäuerungen der Reaktorinhalte führen (vgl. Kap. 4.2.1). Die Gehalte an organischen Säuren steigen in diesen Fällen auf Werte von meist über  $10 \text{ g kg}^{-1}$  an, und die pH-Werte fallen ab. Auf die Auswirkung von Hemmfaktoren auf die Biogasproduktion wird später noch näher eingegangen (s. Kap. 4.3). In diesem Zusammenhang werden auch die Säure-Gehalte von über  $10 \text{ g kg}^{-1}$  in Abhängigkeit von  $B_R$  sowie der Anteil an Propionsäure betrachtet. Im Folgenden sollen die Zeitverläufe der Analysenergebnisse in den nicht wesentlich gehemmten Bereichen erläutert werden.

### **pH-Wert**

Sieht man von den Bereichen der Reaktorüberlastung ab, so lassen sich die wöchentlich gemessenen pH-Werte mit Standardabweichungen zwischen 0,08 bis 0,23 mitteln. Die Art des Inputs scheint dabei keinen Einfluss auf den mittleren pH-Wert auszuüben. Lediglich die Prozesstemperatur bewirkt unterschiedlich hohe pH-Werte. So liegen die mittleren pH-Werte bei der mesophilen Vergärung zwischen 7,76 (Abb. A 9-1a) und 8,11 (Abb. A 8-2d) und bei der thermophilen Vergärung zwischen 8,25 (Abb. A 12-1a) und 8,43 (Abb. A 11-2d). Damit gilt für jede Versuchsvariante, dass bei erhöhter Temperatur auch höhere pH-Werte beobachtet werden. Auch bei Versuchen mit Nahrungsmittelabfällen lagen die pH-Werte im thermophilen Bereich deutlich über denen bei mesophiler Betriebsweise (ADOLPH ET AL. 2004B).

Besonders bei der Monovergärung von Rübensilage kommt es zu einem ausgeprägten Aufschäumen des Reaktorinhaltes. Dies wurde auch beim Graskraft-Projekt 1998 in Triesdorf beobachtet (ANONYMUS 2006A). Als Ursache hierfür kann das plötzliche Entweichen von Kohlendioxid aus der Silage gesehen werden. Es wird freigesetzt, wenn die Silage mit pH-Werten von durchschnittlich 3,4-3,9 (vgl. Tab. 11) mit den höheren pH-Werten des Reaktorablaufs vermischt wird.

## Organische Säuren

Die Analysenergebnisse zum Anteil an organischen Säuren bei den Versuchen auf Basis von Rindergülle und Schweinegülle können nicht miteinander verglichen werden, da unterschiedliche Analysemethoden angewandt wurden. Im ersten Fall werden höhere Angaben gemacht, da es bei dieser Methode zu keinem Austreiben des Kohlendioxids in den Abläufen kam. Es ist jedoch in beiden Fällen festzustellen, dass der Gehalt an organischen Säuren im Wesentlichen nicht von dem Inputmaterial, sondern vorwiegend von der Temperatur und der gesteigerten Raumbelastung im Zeitverlauf abhängt. Betrachtet man bei der mesophilen Vergärung (Abb. A 8-Abb. A 10) nur die Zeiträume, in denen  $B_R$  von  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  nicht überschritten werden, so schwankt der Gehalt an organischen Säuren bei den Versuchen auf Basis von Rindergülle stets zwischen 1 und  $4 \text{ g kg}^{-1}$ . Bei den Versuchen auf Basis von Schweinegülle liegen die Gehalte an organischen Säuren im Wesentlichen zwischen 0 und  $1 \text{ g kg}^{-1}$  und nur in Einzelfällen zwischen 1 und  $2 \text{ g kg}^{-1}$ .

Mit den erhöhten Temperaturen bei der thermophilen Vergärung steigen in allen Fällen auch die Gehalte an organischen Säuren an (Abb. A 11-Abb. A 13). Bei den Versuchen auf Basis von Rindergülle liegen in den ersten drei Versuchswochen sehr hohe Gehalte an organischen Säuren von  $4\text{-}6 \text{ g kg}^{-1}$  vor. Der Prozess stabilisiert sich jedoch nach kurzer Zeit und weist für den Zeitraum, in dem  $B_R$  maximal  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  beträgt, für die Kovergärungs-Varianten Bereiche zwischen 1 und  $5 \text{ g organische Säuren pro kg FM}$  auf. Bei den Monovergärungs-Varianten erfolgen schon bei geringeren  $B_R$ -Werten ausgeprägte Akkumulationen der Säuren (s. Kap. 4.3.3).

Bei den thermophilen Kovergärungen mit Schweinegülle, und besonders ausgeprägt bei der alleinigen Vergärung von Schweinegülle, steigen die Gehalte an organischen Säuren mit höheren  $B_R$  so schnell an, dass es mehrfach während des Langzeitversuches zu einer extremen Hemmung kam. Die Versuche zeigen, dass mit Schweinegülle als Grundsubstrat oder alleinigem Substrat eine stabile Biogasproduktion bei  $B_R$  von über  $2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  im thermophilen Bereich nicht möglich ist. Bei  $B_R$  von  $2,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (ab 45.-46. Woche) liegen die Gehalte an organischen Säuren bei den Kovergärungen stets zwischen 5 und  $10 \text{ g kg}^{-1}$ . Eine vergleichbare Studie zur Schweinegülle-Vergärung bei  $35^\circ\text{C}$  und  $55^\circ\text{C}$  kommt zu ähnlichen Ergebnissen (HASHIMOTO 1983). Dabei betrug der Gehalt an organischen Säuren bei einer mittleren Verweilzeit von 25 Tagen, was in diesem Fall einer Raumbelastung von  $2,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  entspricht, bei  $35^\circ\text{C}$  ca.  $1 \text{ g kg}^{-1}$  und bei  $55^\circ\text{C}$  bis zu  $9 \text{ g kg}^{-1}$ .

## Gesamtstickstoff

Für die vergorenen Einzelsubstrate sind die Stickstoffgehalte je Versuchsphase gemittelt zusammengefasst (Tab. 17). Ausgehend von den Stickstoffgehalten der Impfgülle (vgl. Tab. 8) entwickeln sich die Nährstoffgehalte der Reaktorabläufe im Zeitverlauf gemäß der Anteile an  $N_{\text{ges}}$  und  $\text{NH}_4\text{-N}$  im Input.

**Tab. 17: Gemittelte Analysenergebnisse pH-Wert, Ammonium-Stickstoff  $\text{NH}_4\text{-N}$  und Gesamt-Stickstoff  $N_{\text{ges}}$  der bei der kontinuierlichen Vergärung auf Basis von Rindergülle (RG) und Schweinegülle (SG) eingesetzten Einzelsubstrate**

Substrat	RG-Mesophil			RG-Thermophil			SG-Mittelwert		
	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	$N_{\text{ges}}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	$N_{\text{ges}}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	$N_{\text{ges}}$ [g kg <sup>-1</sup> ]
Maissilage	3,7	0,33	4,12	3,4	0,34	4,94	3,8	0,33	4,42
Rübensilage	3,7	0,17	1,49	3,4	0,41	2,53	3,8	0,25	1,89
Roggen-GPS	4,6	1,73	3,60	4,4	1,16	3,57	4,6	1,52	3,59
Gülle	7,0	1,71	4,01	6,8	1,43	3,19	7,6	4,10	5,50

Die Zeitverläufe der Gehalte an  $N_{\text{ges}}$  in den Reaktorabläufen zeigen deutlich, dass es zu einer Anreicherung von  $N_{\text{ges}}$  kommt, wenn die Gehalte des Inputs annähernd gleich oder höher sind als die des Startmaterials. Dies ist bei allen Varianten der Vergärung von Maissilage und Roggen-GPS der Fall, am ausgeprägtesten jedoch bei den Monovergärungs-Varianten. So lässt sich in allen Fällen ausgehend von 3-4 g  $N_{\text{ges}}$  kg<sup>-1</sup> FM im Ablauf ein Anstieg um etwa 2 g kg<sup>-1</sup> beobachten. Zu der Stickstoff-Akkumulation im Ablauf kommt es, da der Stickstoff aus dem Input nicht über das Gas entweicht, sondern im Reaktor verbleibt. Je höher die auf Frischmasse bezogene Biogasausbeute aus dem Input ist, desto mehr Kohlenstoff und Wasserstoff entweichen über das Gas, so dass sich das C:N-Verhältnis im Gärrest umso mehr verengt. Da die Biogasausbeute je kg FM aus Gülle deutlich niedriger ist als die aus NawaRos, kommt es bei der Gülle-Vergärung auch zu geringeren N-Anreicherungen. Dieser Zusammenhang kann auch eine Ursache für die bei den meisten Versuchs-Varianten beobachteten geringfügigen Rückgängen der N-Gehalte im Ablauf in den jeweils letzten Versuchswochen bei gesteigerten Raumbelastungen sein. Bei den Varianten der mesophilen Vergärung von Rindergülle und von 33 % Roggen-GPS mit 67 % Rindergülle kam es aufgrund von Undichtigkeiten bei den beiden Reaktoren nach sechs bzw. drei Wochen zu einer Verdünnung der Reaktorinhalte mit Wasser, die sich in einem abrupten Abfall der N-Gehalte bemerkbar machen.

Bei der mesophilen und thermophilen Vergärung von Rübensilage kommt es aufgrund der geringeren N-Gehalte in Höhe von 1,5 und 2,5 g kg<sup>-1</sup> bzw. im Mittelwert von 1,9 g kg<sup>-1</sup>

zu keiner Anreicherung, sondern zur Abnahme des N-Gehaltes im Ablauf vom Gehalt des Impfschlamms bis etwa zum Gehalt des Inputs. Die  $N_{ges}$ -Gehalte bei der thermophilen Vergärung von Rinder- und Schweinegülle stimmen mit denen aus der Literatur bei mesophiler Vergärung in Höhe von 2,5 bzw. 4,3 g l<sup>-1</sup> überein (ASMUS ET AL. 1988). Auch die Literaturangabe in % der TS in Höhe von 8,6 % im Gärrückstand bei der Vergärung von Rindergülle (ROSCHKE 2003) wird durch die vorliegende mesophile Vergärung von Rindergülle etwa in der 30. Woche erfüllt. Dabei steht ein  $N_{ges}$ -Gehalt von 4,2 g kg<sup>-1</sup> FM einem oTS-Gehalt von 5 % gegenüber, so dass sich ein Gehalt von 8,4 % der TS berechnet. Eine Untersuchung der Gärrückstände von 83 Biogasanlagen, von denen 85 % NawaRos als Kosubstrat vergären, ermittelte  $N_{ges}$ -Gehalte in den Gärresten zwischen 1,3 und 7,7 g kg<sup>-1</sup> FM mit einem Mittelwert von 4,2 g kg<sup>-1</sup>, was ziemlich genau den vorliegenden Ergebnissen entspricht (DEDERER 2006).

### **Ammonium-Stickstoff**

Bei der Entwicklung der NH<sub>4</sub>-N-Gehalte im Zeitverlauf können ähnliche Tendenzen wie bei  $N_{ges}$  beobachtet werden. Unabhängig von der Temperatur nehmen die Gehalte im Ablauf bei der Monovergärung von Maissilage aufgrund der niedrigen NH<sub>4</sub>-N-Gehalte des Inputs nur minimal zu. Die Roggen-GPS bewirkt mit ihren hohen Ammonium-Gehalten von durchschnittlich 1,5 g kg<sup>-1</sup> eine deutlich ausgeprägte Anreicherung von NH<sub>4</sub>-N im Ablauf, so dass z.B. bei der mesophilen Monovergärung der Gehalt im Ablauf von 2,1 auf 3,7 g kg<sup>-1</sup> FM ansteigt. Entsprechend der annähernd gleichen  $N_{ges}$ -Verläufe und der unterschiedlichen NH<sub>4</sub>-N-Verläufe in den Abläufen bei der mesophilen Monovergärung von Maissilage und Roggen-GPS ergibt sich, dass der Anteil des organisch gebundenen Stickstoffs bei der Maissilage im Zeitverlauf zunimmt und bei der Roggen-GPS annähernd gleich bleibt. Bei der Vergärung von Rübensilage nimmt aufgrund der niedrigen NH<sub>4</sub>-N-Gehalte des Inputs der Gehalt im Ablauf ebenfalls ab, bis er etwa dem Gehalt des Inputs gleicht.

Rinder- und Schweinegülle weisen mit durchschnittlich 1,6 bzw. 4,1 g kg<sup>-1</sup> hohe bzw. sehr hohe Ammoniak-Konzentrationen auf. Es kommt aufgrund der im Vergleich zu NawaRos deutlich niedrigeren FM-Biogasausbeuten zwar zu keiner so starken Akkumulation, jedoch bleiben die Gehalte an NH<sub>4</sub>-N im Ablauf hoch. Bei der mesophilen Vergärung von Rindergülle betragen die gemessenen NH<sub>4</sub>-N-Gehalte im Ablauf 1,8 bis 2,5 g kg<sup>-1</sup>. Damit liegen sie etwas unterhalb, aber in ähnlichem Verhältnis zueinander wie bei Versuchen mit Gülle aus der Stiermast, bei denen die Rohgülle 2,9 und die ausgegorene Biogasgülle 3,7 g kg<sup>-1</sup> Ammonium-Stickstoff aufwies (BOXBERGER ET AL.

2002). Bei der mesophilen Vergärung von Schweinegülle entsprechen die  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte im Ablauf mit 3,5 bis 5,3  $\text{g kg}^{-1}$  denen aus der Literatur mit 4,7  $\text{g l}^{-1}$  (HANSEN ET AL. 1999). Auch die Studie über Gärrückstände aus NawaRo-Anlagen bestätigt wie bei der Auswertung der  $\text{N}_{\text{ges}}$ -Gehalte die Ergebnisse zu den  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalten. In diesem Fall wurden bei allen Anlagen  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte zwischen 0,7 und 5,5  $\text{g kg}^{-1}$  FM mit einem Mittelwert von 2,6  $\text{g kg}^{-1}$  gemessen (DEDERER 2006).

Laut Literatur führen Ammoniak-Konzentrationen von 4  $\text{g N kg}^{-1}$  bei thermophiler Vergärung von Rindergülle schon zu erheblicher Hemmung der Biogasproduktion (ANGELIDAKI & AHRING 1993). Eine Zusammenfassung von Literaturangaben besagt, dass Ammoniak bei pH-Werten von über 7,4-7,6 mit 1,5 bis 3,0  $\text{g N kg}^{-1}$  eine Hemmung des Biogasprozesses bewirkt. Bei Werten von über 3,0  $\text{g N kg}^{-1}$  kommt es sogar schon zum Absterben des *Methanobacterium formicicum* (HASHIMOTO 1983). Bei der vorliegenden mesophilen und thermophilen Vergärung von Schweinegülle werden Ammonium-Konzentrationen von bis zu 5,3 bzw. 4,6  $\text{g kg}^{-1}$  gemessen, es ist also mit deutlichen Hemmungen zu rechnen, die sich auch in geringeren Gasausbeuten ausdrücken (vgl. Kap. 4.2.1).

Da die Hemmwirkung des freien Ammoniaks mit steigender Temperatur bzw. höheren pH-Werten zunimmt, ist besonders bei thermophiler Vergärung sowie bei der Vergärung von Gülle wegen ihrer Pufferwirkung mit starker Prozesshemmung zu rechnen. Bei gleichem pH-Wert nimmt in anaeroben Prozessen die Ammoniak-begründete Hemmung der Methanbildung aus Essigsäure bei Anhebung der Temperatur um einige Grad schon deutlich zu (KROISS 1986). Diese Zusammenhänge machen deutlich, weshalb es besonders bei den thermophilen Kovergärungen mit der stickstoffhaltigen Schweinegülle zu ausgeprägten Säurebildungen kommt. Auch in landwirtschaftlichen Biogasanlagen kam es wiederholt zu hohen, prozessstörenden Ammoniakbelastungen, wenn stickstoffreiche Schweinegülle und Geflügelexkrementen zum Einsatz kamen (GRUBER ET AL. 2004). Da die Güllevergärung häufig einen hohen pH-Wert mit sich bringt (um 8,0), ist bei der thermophilen Güllevergärung die Konzentration an freiem Ammoniak teilweise zehn mal höher als die Konzentration, die in der Literatur als hemmend genannt wird (ANGELIDAKI & AHRING 1993). Durch Zugabe von sogenanntem „activated carbon“ und „Glaucanite“ konnte die Methanausbeute bei thermophiler Vergärung von Schweinegülle jedoch deutlich verbessert werden (HANSEN ET AL. 1999).



HASHIMOTO (1983) kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass trotz höherer Biogaspotentiale von Schweinegülle gegenüber Rindergülle bei der kontinuierlichen Vergärung aus Rindergülle höhere Methanraten erzielt werden können. Eine Ursache für die um viermal höhere Raten sei die Realisierung deutlich höherer Raumbelastungen bei der Rindergülle-Vergärung.

In einer Studie über den Einfluss von pH-Wert und Ammonium-Konzentration auf die Methanproduktion wurden für die pH-Werte zwischen 7,0 und 8,5 Aussagen über die Hemmung der methanogenen Aktivität bei gesteigerten  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalten getroffen. Demnach sinkt die Produktivität um 10 % bei 1,7-3,7 g  $\text{kg}^{-1}$ , um 50 % bei 4,3-5,6 g  $\text{kg}^{-1}$  und vollständig bei Werten ab 6,5 g  $\text{kg}^{-1}$  (LAY ET AL. 1998). Als Faustregel soll Ammoniak ab einer Konzentration von 3 g  $\text{kg}^{-1}$  (GRUBER ET AL. 2004) bzw. über 3,5 g  $\text{kg}^{-1}$  bei pH 7,0 (WEILAND 2003A) die Gärung hemmen.

### **Sonstige Nährstoffgehalte**

Um die Nährstoffgehalte im Gärrest bei der Vergärung unterschiedlicher NawaRos bei gesteigerter Raumbelastung zu ermitteln, wurden bei jeder meso- und thermophilen Monovergärungsvariante auf Basis von Rindergülle und der reinen Rindergülle-Vergärung in regelmäßigen Abständen vier bis fünf Proben je Versuchsdauer hinsichtlich der Nährstoffe Phosphor (P), Eisen (Fe), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) untersucht (Abb. 15).

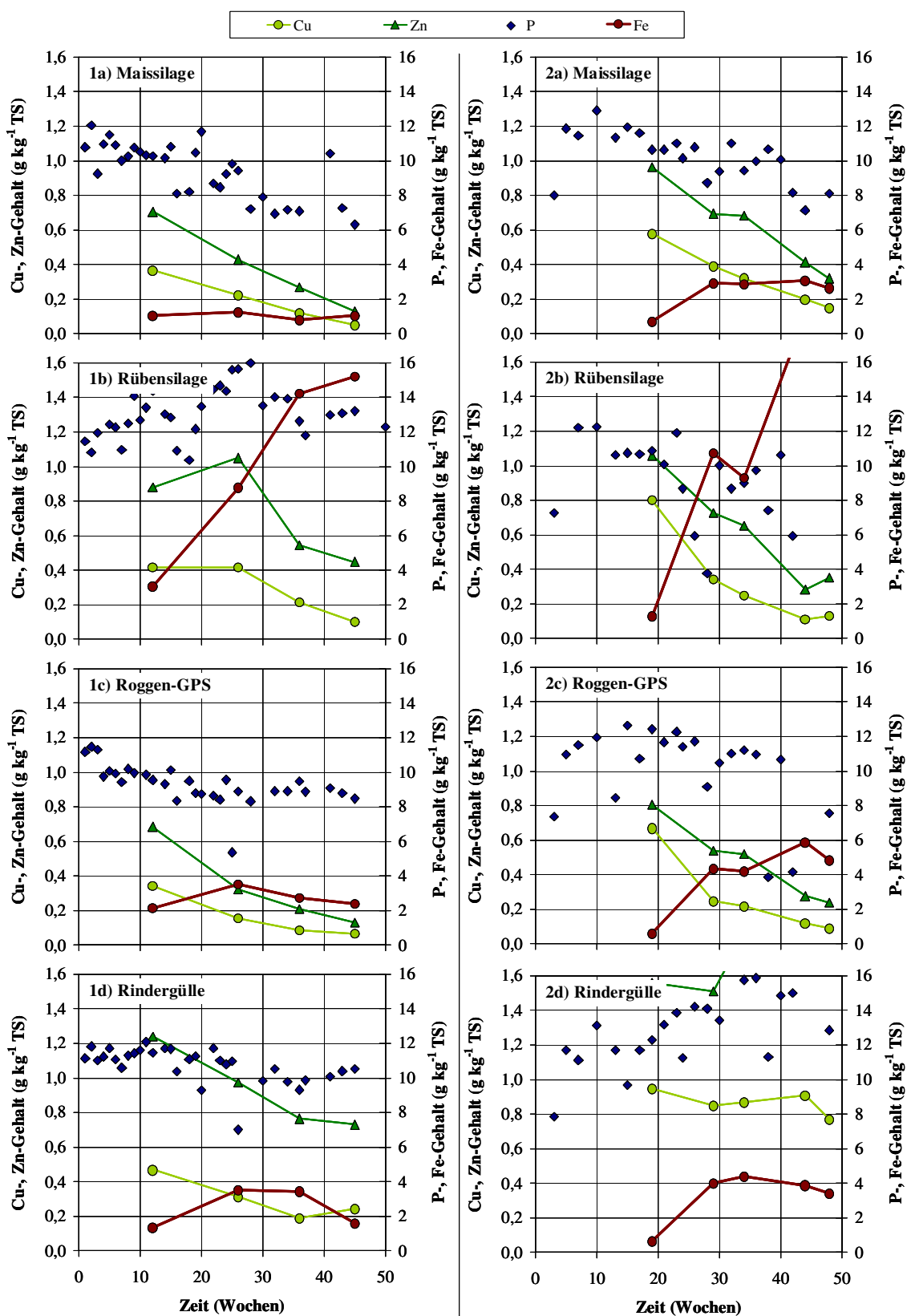


Abb. 15: Nährstoffgehalte Phosphor, Eisen, Kupfer und Zink der Reaktorabläufe bei 1) mesophiler und 2) thermophiler Monovergärung von a) Maissilage, b) Rübensilage, c) Roggen-GPS und d) Rindergülle

Sowohl Phosphor und Eisen als auch die Schwermetalle Cu und Zn sind in geringen Konzentrationen für die optimale Versorgung der Mikroorganismen notwendig, in höheren Konzentrationen jedoch hemmend oder toxisch. Eisen ist z.B. für die Bakterien zum Enzymbau wichtig (EDER & SCHULZ 2006). Die als hemmend bezeichneten Bereiche für Cu und Zn in Höhe von 40-250 bzw. 150-600 mg l<sup>-1</sup> FM (EDER & SCHULZ 2006) und Fe von über 1.750 mg l<sup>-1</sup> FM (SCHATTAUER & WEILAND 2004B) werden in allen Fällen bei weitem unterschritten. Bezogen auf FM liegt der jeweils maximale Gehalt bei 49 mg Cu kg<sup>-1</sup> FM und 96 mg Zn kg<sup>-1</sup> FM bei der thermophilen Vergärung von Rindergülle. Bei der NawaRo-Vergärung liegen die höchsten Cu- und Zn-Gehalte im Ablauf bei 36 bzw. 50 mg kg<sup>-1</sup> FM. Der insgesamt höchste Gehalt an Fe wird mit 1.160 mg kg<sup>-1</sup> FM am Ende der thermophilen Vergärung von Rübensilage erzielt. Bezogen auf TS sind der Literatur Schwermetallgehalte für Gärrückstände bei der Rindergülle-Vergärung in Höhe von 0,37 g Cu pro kg TS und 0,83 g Zn pro kg TS zu entnehmen (ROSCHKE 2003). Dies entspricht den Versuchsergebnissen bei der mesophilen Gülle-Vergärung zur Mitte der Versuchsdauer zwischen der 20. und 30. Woche. Auffällig sind lediglich die hohen Zn-Werte zwischen 1,5 und 1,9 g kg<sup>-1</sup> TS bei der thermophilen Rindergülle-Vergärung. Bei der Vergärung der NawaRos ist in allen Fällen im Zeitverlauf eine Abnahme der Gehalte an Cu, Zn und P aufgrund von Auswaschung gegenüber dem Gehalt aus der Impfgülle zu verzeichnen. Dementsprechend ist bei der Vergärung von Rindergülle bei diesen Nährstoffen keine deutliche Zu- oder Abnahme der Gehalte zu erkennen, abgesehen von der abnehmenden Tendenz des Zn-Gehaltes bei der mesophilen Vergärung. Die Klärschlammverordnung von 1992 sieht bei einer landwirtschaftlichen Verwertung der Klärschlämme als Grenzwerte für Kupfer und Zink 0,8 bzw. 2,5 g kg<sup>-1</sup> TS vor (WITTMAYER ET AL. 2002). Abgesehen vom Kupfer-Gehalt zwischen 0,8 und 1,0 g kg<sup>-1</sup> TS bei der thermophilen Rindergülle-Vergärung werden diese Grenzwerte von den untersuchten Reaktorabläufen bei weitem unterschritten.

Der Fe-Gehalt stagniert in allen Fällen zwischen 1 und 6 g kg<sup>-1</sup> TS, außer bei den Vergärungs-Varianten von Rübensilage, bei denen der Gehalt von 1-3 g kg<sup>-1</sup> TS auf Werte von 15 g kg<sup>-1</sup> (mesophil) bzw. 43 g kg<sup>-1</sup> (thermophil) ansteigt.

Bei der Vergärung von Maissilage halbiert sich im Laufe der Langzeitversuche der P-Gehalt von ca. 12 auf 6 g kg<sup>-1</sup> TS. Damit liegt er noch immer etwas höher als in der Literatur angegeben, bei welcher der Gärrest nach Vergärung von Maissilage 2 g P kg<sup>-1</sup> TS enthält (BADGER ET AL. 1979).

Eine Gegenüberstellung des Gesamtposphors mit dem lactatlöslichen Phosphor der vorliegenden Gärrückstände bei den Belastungsstufen von 1-4 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> bei meso- und thermophiler Vergärung zeigt, dass in allen Fällen zwischen 66 und 72 % des Gesamtposphors in der leichtlöslichen Lactat-Fraktion vorliegt (KERN 2006). Bei Gesamtgehalten zwischen 7 und 14 g kg<sup>-1</sup> TS haben die Gärrückstände somit eine hohe Düngewirksamkeit für z.B. brandenburgische Ackerböden der Gehaltsklasse C.

#### 4.2.3 Physikalische Analysen der Zu- und Abläufe

Die oTS-Zulaufkonzentration  $c_0$  und oTS-Ablaufkonzentration  $c_A$  sind für alle Versuchsvarianten bei meso- und thermophiler Vergärung zusammen mit der jeweiligen Raumbelastung im Zeitverlauf dargestellt (Abb. A 14 bis Abb. A 19). Um den Abbau-grad der zugeführten oTS bei der Biogasproduktion zu bestimmen, finden sich in der Literatur unterschiedliche Herangehensweisen. Zum einen stellt der Quotient aus  $c_A$  und  $c_0$  im Gleichgewichtszustand den Anteil der nicht abgebauten oTS im Reaktor dar (ADOLPH ET AL. 2004A). Demnach ist die Differenz des Quotienten zu 1 der oTS-Anteil, der über die oTS zu Biogas abgebaut wird (Gl. 33). Der oTS-Abbau lässt sich aber auch über die Masse des produzierten Biogases berechnen. Dabei entspricht der Abbau über das Gas dem Produkt aus oTS-Biogausbeute  $y_B$  und Dichte des Biogases  $\rho_g$  (Gl. 34).

$$\text{Abbau über oTS} = 1 - \frac{c_A}{c_0} \quad \text{Gl. 33}$$

$$\text{Abbau über Gas} = y_B \cdot \rho_g = \frac{r_B \cdot \rho_g}{B_R} \quad \text{Gl. 34}$$

Beide Verfahren sind ebenfalls in den genannten Abbildungen dargestellt, obwohl sie jeweils mit unterschiedlichen Vereinfachungen bzw. Ungenauigkeiten verbunden sind:

Bei der Berechnung des Abbaus über die oTS wird unterstellt, dass diese zu 100 % zu Biogas umgesetzt wird. Dies ist so nicht der Fall, da in der oTS des Zulaufs und damit des Ablaufs auch nicht abbaubare Anteile wie z.B. Lignin enthalten sind (ASMUS ET AL. 1988). Damit fällt der Quotient aus analysierter  $c_A$  und  $c_0$  größer aus, als der Quotient auf Grundlage der tatsächlich abbaubaren oTS. Bei Batch-Versuchen mit organischen Reststoffen lag der Grad des anaeroben TS-Abbaus als Verhältnis von abgebautem und anfänglichem TS-Gehalt zum Versuchende bei 78-81 % (FERNANDEZ ET AL. 2001). Darüber hinaus werden ca. 3-10 % des umgesetzten Kohlenstoffs zur Neubildung von

Biomasse genutzt (WEILAND 2001). Die hier dargestellten Grade des Abbaus über oTS im Zeitverlauf liegen also insgesamt unterhalb der tatsächlichen Abbaugrade.

Bei der Berechnung des oTS-Abbaus über die Menge an Biogas wird zusätzlich davon ausgegangen, dass das produzierte Biogas nur aus der zugeführten oTS gebildet wird. Stöchiometrische Betrachtungen machen jedoch deutlich, dass Biogas aus oTS nur unter Einbindung von Wasser gebildet werden kann. Bei einer vereinfachten Summenformel für pflanzliche Biomasse ergibt sich nach der Buswell-Formel für ein Mol Biomasse die Notwendigkeit von 10 Mol Wasser, um Biogas erzeugen zu können (s. Kap. 4.4.2). Demnach ergibt sich rein rechnerisch ein höherer Anteil an abgebauter oTS als tatsächlich. Damit kommen bei hohen Biogasausbeuten und Substraten mit hoher Einbindung von Wasser auch Werte von über 1 zustande. Beide hier genannten Berechnungsmethoden werden in der Literatur z.B. auch auf Basis des chemischen Sauerstoffbedarfs statt auf oTS-Basis genannt (HASSAN 2003).

Ein Vergleich der beiden im Anhang abgebildeten Verläufe der jeweiligen Abbaugrade macht deutlich, dass bei der Berechnung über das Gas höhere Werte und über die oTS niedrigere Werte bestimmt werden. Größenordnungen und abnehmende Tendenzen im Zeitverlauf mit zunehmender  $B_R$  sind jedoch in allen Fällen deutlich zu erkennen. Dabei nimmt der oTS-Abbau im Zeitverlauf bei der mesophilen Vergärung stets stärker ab als bei der thermophilen Vergärung. Dadurch wird erneut bestätigt, dass der Substratabbau durch Erhöhung der Temperatur gefördert wird. Der Grad des Abbaus über die oTS liegt bei den untersuchten Varianten in einem Bereich zwischen 24 % bei mesophiler Vergärung von Rindergülle bei maximaler Raumbelastung von  $6 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  und 90 % bei thermophiler Monovergärung von Maissilage bei minimaler Raumbelastung von  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Der Grad des oTS-Abbaus nimmt also ab mit höherer Raumbelastung, niedrigerer Temperatur und geringerem Anteil an NawaRo in der Mischung mit Gülle. In der Literatur sind Angaben zum Abbaugrad der oTS bei anaerober Restabfallbehandlung von 75 % und mehr bei Verweilzeiten von 18,2 Tagen (VOLLMER 2000) bzw. von bis zu 92 % bei Batch-Versuchen (VEEKEN & HAMELERS 1999) zu finden. Bezüglich des Temperatureinflusses wurden bei der Monovergärung von Nahrungsmittelabfällen bei  $B_R$  von  $5,1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  im meso- und thermophilen Bereich annähernd gleiche Abbaugrade der oTS in Höhe von 68 bzw. 70 % erzielt (ADOLPH ET AL. 2004B). Eine Studie zum Stand der Technik bei der NawaRo-Vergärung in Österreich ermittelte für 41 Biogasausbeuten bei einer mittleren Raumbelastung von  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  einen oTS-Abbaugrad von 82,8 % (PUCHAS 2006). Auch bei Batch-Versuchen wurde bestätigt,

dass der oTS-Abbau gegen Versuchende mit 81 % bei Mais deutlich höher lag als bei Rindergülle mit 39 % (BADGER ET AL. 1979). Eine Gegenüberstellung verschiedener Literaturangaben zu Labor- und Praxisuntersuchungen ergaben einen Abbau der organischen Substanz von 24-52 % bei Rindergülle und 40-54 % bei Schweinegülle (ROSCHKE 2003). Auch diese Angaben entsprechen den vorliegenden Versuchsergebnissen.

Die Verläufe der Ablaufkonzentrationen zeigen deutlich den Zusammenhang zwischen  $c_A$  und  $c_0$  sowie  $B_R$ . Höchste oTS-Gehalte im Ablauf werden bei der mesophilen Vergärung von Maissilage als Monosubstrat (Abb. A 14-a) erzielt, welche auch die höchste Zulaufkonzentration mit durchschnittlich 29,3 % aufweist. Bei einer maximalen Raumbelastung von etwa  $4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  beträgt  $c_A$  bis zu 12 %. Bei ähnlich hohen Werten für  $B_R$  bewirkt die mesophile Monovergärung von Roggen-GPS (Abb. A 16-a) oTS-Gehalte im Ablauf von etwa 8-10 %. Daher wird bei der Vergärung von Mais- und Roggensilage besonders im Falle der mesophilen Vergärung bei höheren Raumbelastungen die Rührfähigkeit des Reaktorinhaltes deutlich erschwert. Da bei der Monovergärung von Rübensilage (Abb. A 15-a) auch bei hohen Belastungen noch über 80 % der oTS abgebaut werden, kommt es hier zu keiner Zunahme von  $c_A$ . Die Schweinegülle bewirkt ebenfalls weder im meso- noch thermophilen Bereich eine deutliche Anreicherung der oTS im Ablauf. Ursache hierfür ist hingegen nicht der hohe oTS-Abbau, sondern der niedrige oTS-Gehalt der Gülle (vgl. Tab. 10). Mit Werten für  $c_A$  im Zeitverlauf zwischen 2 und 4 % werden die oTS-Gehalte des Impfmateri als dabei nahezu beibehalten. Im Vergleich dazu steigen bei der Vergärung von Rindergülle die Ablaufkonzentrationen im mesophilen Bereich bei  $B_R$  von bis zu  $4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  auf 5-6 % und im thermophilen Bereich fast gleichbleibend auf maximal 4 %.

Der Grad des oTS-Abbaus wird weiterhin deutlich, wenn man den Anteil der oTS in der TS des Ablaufs betrachtet. Diese Anteile in Abhängigkeit von  $B_R$  sind für die mesophilen Versuche dargestellt (Abb. 16), wobei die Versuchsdaten jeweils den letzten einer  $B_R$ -Stufe entsprechen<sup>45</sup>. Es ist bei allen Varianten deutlich zu erkennen, dass der TS-Gehalt in der TS des Ablaufs bei geringer Raumbelastung niedriger ausfällt als bei hoher, da bei hohem Substratabbau das Verhältnis oTS zu Asche kleiner wird. Bei höherer Belastung und damit schlechterem Substratabbau vergrößert sich das Verhältnis, und der Gehalt an oTS in der TS nimmt zu. Ein Schluss von dem oTS-Gehalt im Ablauf

<sup>45</sup> Die ausgewählten Daten sind in Abb. A 14 bis Abb. A 16 mit Ellipsen gekennzeichnet.

auf den Abbaugrad kann jedoch nicht getroffen werden, da die Größenordnungen von den eingesetzten Substraten abhängen. Eine Steigerung der Raumbelastung von 1 auf 3  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  bewirkt z.B. bei Rindergülle eine Anreicherung der oTS in der TS des Ablaufs von 70 auf 75 % und bei Schweinegülle von 61 auf 64 %.

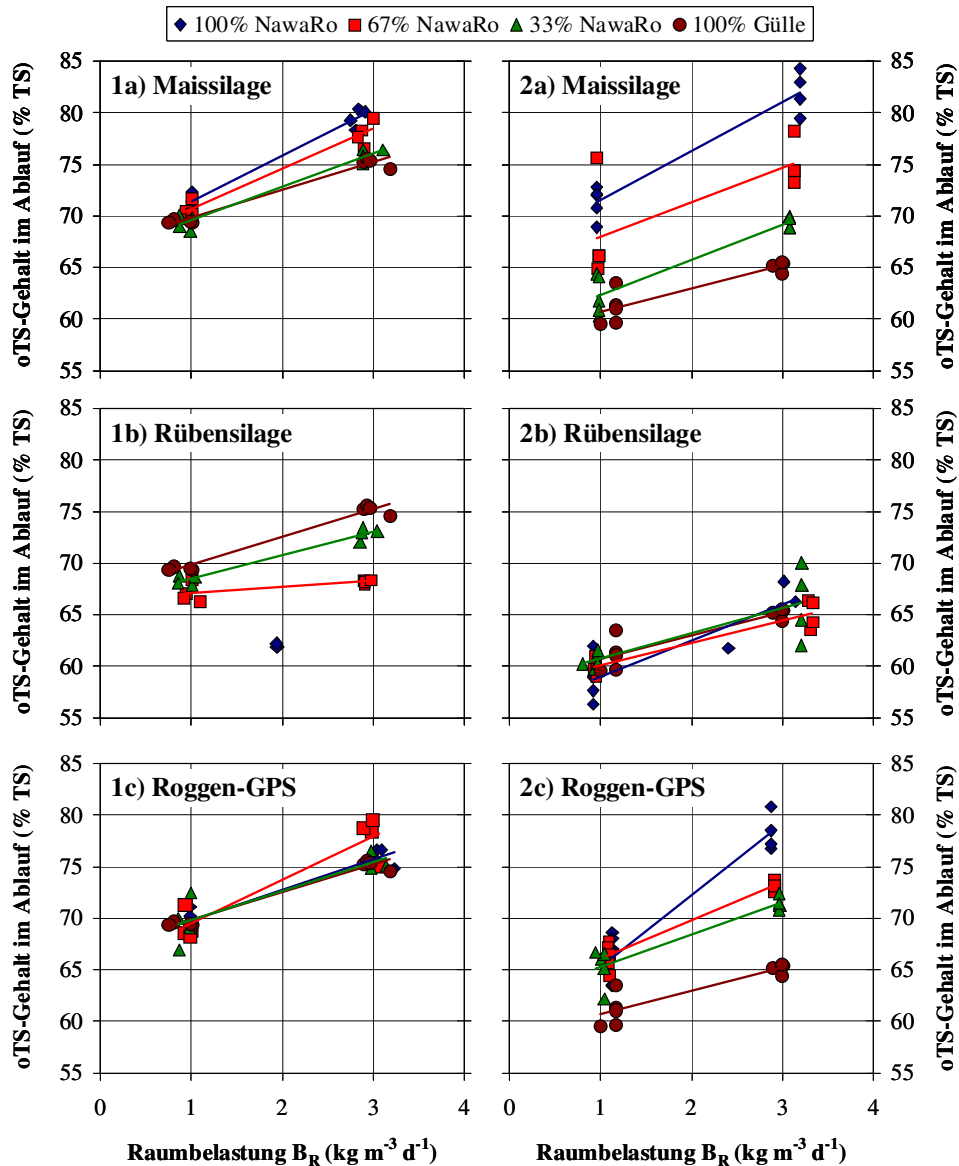
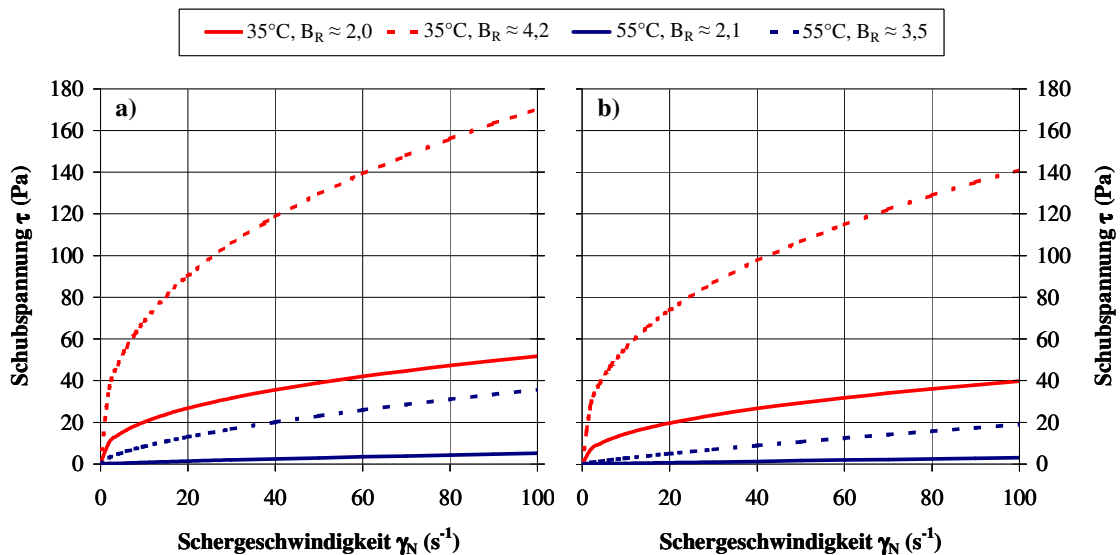


Abb. 16: oTS-Gehalt im Ablauf in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bei mesophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Monosubstrat und Kosubstrat mit 1) Rindergülle bzw. 2) Schweinegülle

Um Aussagen über die Rühr- und Pumpfähigkeit der Reaktorabläufe in Abhängigkeit von  $B_R$  treffen zu können, sind Angaben zur Viskosität aussagekräftiger als zum TS-Gehalt im Ablauf. Deshalb wurden bei den meso- und thermophilen Versuchen auf Basis von Rindergülle Proben der Reaktorabläufe bei einer geringen Raumbelastung um  $2 \text{ kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  und einer hohen Raumbelastung zum Versuchsende rheologisch untersucht.

Beispielhaft sind die Fließkurven bei der meso- und thermophilen Monovergärung von Maissilage bei 20°C bzw. bei Prozesstemperatur (35 bzw. 55°C) dargestellt (Abb. 17). Die Kurven einer Farbe zeigen deutlich, dass die Viskosität mit erhöhten Werten für  $B_R$  erheblich zunimmt. Auch eine Reduzierung der Prozesstemperatur bei annähernd gleicher Raumbelastung bewirkt eine höhere Viskosität, wie die gleich gemusterten Kurven veranschaulichen. Neben den Prozessbedingungen spielt aber auch die Temperatur während der Viskositätsmessung eine Rolle. Demnach werden die Reaktorabläufe innerhalb des temperierten Bereichs der Biogasanlage pumpfähiger sein als im Außenbereich. Für die Varianten der Monovergärung von Rüben- und Roggensilage sowie der Rindergülle-Vergärung treffen für die Fließkurven ähnliche Zusammenhänge zu (Abb. A 20 bis Abb. A 22). Der Reaktorablauf bei der thermophilen Monovergärung von Rübensilage kann als einziger als Newtonsche Suspension angesehen werden, da ein konstanter Anstieg der Fließkurve vorliegt.



**Abb. 17:** Fließkurven bei mesophiler (35°C) und thermophiler (55°C) Monovergärung von Maissilage auf Basis von Rindergülle bei geringer und hoher Raumbelastung  $B_R$ . Messung bei a) 20°C und b) Prozesstemperatur (35°C bzw. 55°C)

Für verfahrenstechnische Berechnungen, z.B. zur Druckverlustberechnung beim Rohrtransport, wird in der Regel die Scheinviskosität  $\eta_s$  betrachtet. Um das Fließverhalten qualitativ zu bewerten, wird diese Scheinviskosität auf eine konstante Schergeschwindigkeit ( $\gamma_N = 100 \text{ s}^{-1}$ ) bezogen und im Anhang zusammen mit der Dichte des Ablaufs  $\rho_A$  dargestellt (Tab. A 3 und Tab. A 4). Der Einfluss der Raumbelastung, der Kosubstratanteile in der Mischung mit Gülle, der Messtemperatur (20°C, 35°C und 55°C) sowie der Prozesstemperatur ist bei allen untersuchten Proben deutlich ausgeprägt.



Auch wenn für die Zunahme des TS-Gehaltes im Ablauf sowie die Zunahme der Viskosität gleiche Zusammenhänge zum Inputmaterial, der Reaktorbelastung und der Prozesstemperatur bestehen, so kann man von einem TS-Gehalt im Reaktorablauf nicht unbedingt auf die Viskosität dessen schließen. Der Zusammenhang zwischen TS-Gehalt im Ablauf und Scheinviskosität für die meso- und thermophile Vergärung von Maissilage als Mono- und Kosubstrat sowie die Vergärung von Rindergülle zeigt deutlich, dass die Viskosität neben dem TS-Gehalt auch vom Inputmaterial und der Prozesstemperatur abhängt (Abb. 18). So liegt z.B. bei der Monovergärung von Maissilage bei einem TS-Gehalt des Reaktorablaufs von 7 % eine Scheinviskosität von 0,6 Pa s bei mesophiler und 0,2 Pa s bei thermophiler Vergärung vor. Bei gleichem TS-Gehalt liegen die  $\eta_s$ -Werte der mesophilen Kovergärungs-Varianten jeweils dazwischen.

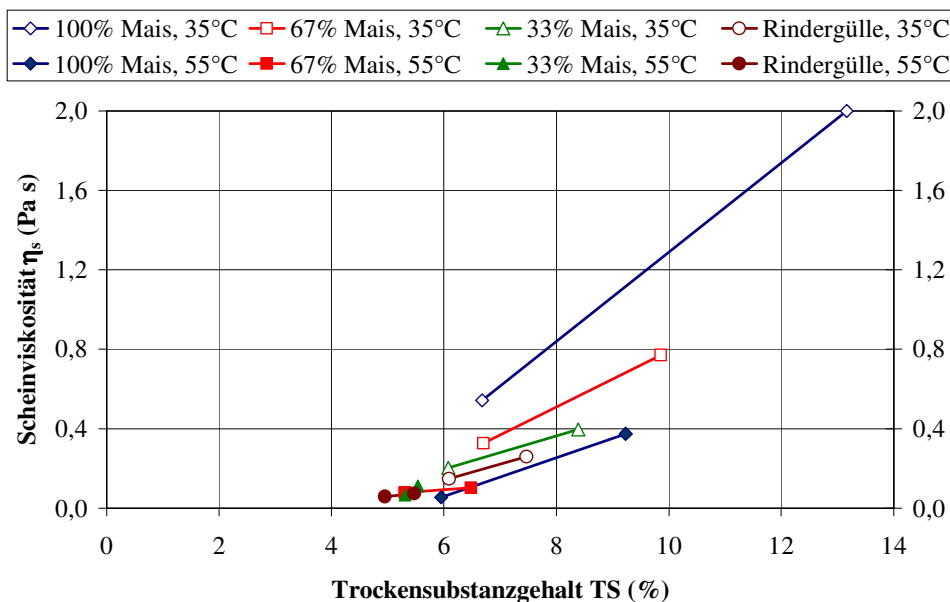


Abb. 18: Scheinviskosität des Reaktorablaufs in Abhängigkeit vom TS-Gehalt bei meso- und thermophiler Vergärung von Maissilage als Monosubstrat und Kosubstrat mit Rindergülle sowie reiner Rindergülle

### 4.3 Kinetik der kontinuierlichen Biogasproduktion

#### 4.3.1 Entwicklung eines kinetischen Modells

Für eine exakte mathematische Beschreibung der von Mikroorganismen ausgehenden Stoffwechselaktivitäten müssen die beteiligten Substrate und Mikroorganismen bekannt sein. Bei NawaRos und Gülle handelt es sich jedoch um komplex zusammengesetzte Substrate mit einer kaum überschaubaren Anzahl von Nährstoffen, Mikroorganismen und Stoffwechselprodukten. In diesen Fällen scheint es aussichtslos, die aus der Bioprozesstechnik bekannten Beziehungen anzuwenden. Würde man z.B. das Modell von CHEN (1983) und HASHIMOTO (1982) anwenden wollen, so erhielte man eine maximale spezifische Wachstumsrate der Mikroorganismen  $\mu_{\max}$  über entsprechende Kurvenanpassungen bzw. aus dem Kehrwert der mittleren Verweilzeit, bei der die Biogasproduktion zum Erliegen kommt. Im Falle der mesophilen Monovergärung von Maissilage kommt die Biogasproduktion beim vorliegenden Versuch bei einer mittleren Verweilzeit von etwa 67 Tagen zum Erliegen. Demnach würde  $\mu_{\max}$   $0,015 \text{ d}^{-1}$  betragen. Dieser Wert liegt jedoch deutlich unter einer realistischen Wachstumsrate, wie sie in der Literatur beschrieben wird. Bei  $35^\circ\text{C}$  sollte diese etwa bei  $0,33 \text{ d}^{-1}$  liegen (CHEN 1983).

Bei der Bemessung von Biogasanlagen kann der Prozess also nur auf der Grundlage von Summenparametern beschrieben werden (LINKE ET AL. 2003). Für die Herleitung eines Modells zur Berechnung von  $y_B$  in Abhängigkeit von  $B_R$  wurde in vorhergehenden Betrachtungen vom Massenerhaltungssatz in vollständig durchmischten, kontinuierlich betriebenen Systemen ausgegangen (LINKE & MÄHNERT 2005B). Für die Herleitung war jedoch die Vereinfachung notwendig, dass der Massestrom des Ablaufs  $\dot{m}_A$  dem des Zulaufs  $\dot{m}_0$  entspricht. Bei Substraten mit niedrigen Zulaufkonzentrationen  $c_0$  wie Gülle ist dies gerechtfertigt (MITTERLEITNER & HOFFMANN 2000). Mit zunehmender Vergärung von TS-reichen Substraten wie NawaRos trifft diese Verallgemeinerung jedoch weniger zu, da teilweise ein erheblicher Anteil der Zulaufmasse als Frischmasse über das Biogas entweicht. Eine andere Herangehensweise an die Herleitung des Modells geht von zwei Gleichungen zur Berechnung des Massestroms des Biogases  $\dot{m}_g$  aus.

Zum einen kann angenommen werden, dass das Substrat in einem Reaktor ohne wesentliche Prozesshemmung mit einer Reaktionsgeschwindigkeit  $r(c)$  abgebaut wird. Dann ist  $\dot{m}_g$  das Produkt aus der Masse des Reaktorinhaltes und  $r(c)$ . Die Masse des Reaktorinhaltes ist wiederum das Produkt aus Reaktorvolumen  $V_R$  und Dichte des

Reaktorinhaltes  $\rho_A$  (Gl. 35). Für vollständig durchmischte Systeme gilt, dass die Konzentration und die Dichte im Reaktor denen des Ablaufs entsprechen.

$$\dot{m}_g = V_R \cdot \rho_A \cdot r(c) \quad \text{Gl. 35}$$

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Substratabbaus einer Reaktion erster Ordnung (Zerfallsreaktion) mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  entspricht (GUNASEELAN 2004, LINKE & MÄHNERT 2005B). Damit ist  $r(c)$  linear abhängig von der Ablaufkonzentration  $c_A$ , die bei vollständiger Durchmischung der Konzentration im Reaktor entspricht (Gl. 36). An diesem Punkt unterscheidet sich die Herleitung vom oben genannten Modell von Chen und Hashimoto, bei dem für die mikrobielle Wachstumsrate eine Abhängigkeit von  $c_A$  gemäß der CONTOIS-Kinetik angenommen wird.

$$r(c) = k \cdot c_A \quad \text{Gl. 36}$$

Da sich das Reaktorvolumen  $V_R$  aus  $\dot{m}_0$ ,  $c_0$  sowie der Raumbelastung  $B_R$  berechnen lässt (Gl. 37, vgl. Abb. 9), kann die Masse des Biogases kalkuliert werden (Gl. 38).

$$V_R = \frac{\dot{m}_0 \cdot c_0}{B_R} \quad \text{Gl. 37}$$

$$\dot{m}_g = \dot{m}_0 \cdot \frac{c_0}{B_R} \cdot \rho_A \cdot k \cdot c_A \quad \text{Gl. 38}$$

Darüber hinaus lässt sich  $\dot{m}_g$  über das Volumen des täglich produzierten Biogases multipliziert mit der Dichte des Biogases  $\rho_g$  berechnen. Dabei entspricht das Volumen des täglich produzierten Biogases dem Produkt aus  $y_B$  und der täglichen oTS-Zugabemenge  $\dot{m}_0 \cdot c_0$  (Gl. 39).

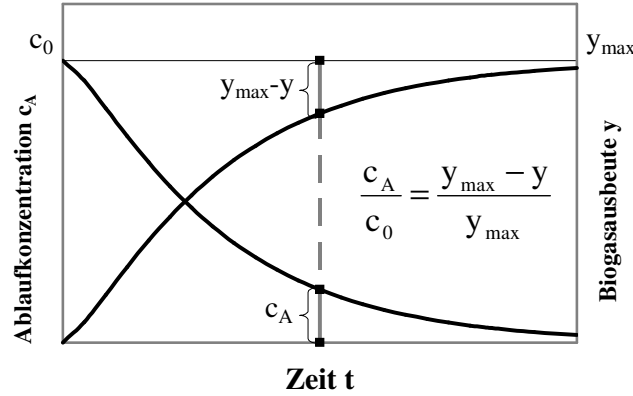
$$\dot{m}_g = y_B \cdot \rho_g \cdot \dot{m}_0 \cdot c_0 \quad \text{Gl. 39}$$

Gleichsetzung der Gl. 38 und Gl. 39 führt zu Gl. 40 und damit Gl. 41.

$$\frac{c_0}{B_R} \cdot \rho_A \cdot k \cdot c_A = y_B \cdot \rho_g \cdot c_0 \quad \text{Gl. 40}$$

$$y_B = \frac{c_0}{B_R} \cdot \frac{\rho_A}{\rho_g} \cdot k \cdot \frac{c_A}{c_0} \quad \text{Gl. 41}$$

Zwischen  $c_A$  und  $c_0$  sowie der oTS-Biogasausbeute  $y_B$  und der maximalen Biogasausbeute  $y_{\max}$  besteht eine direkte Korrelation (Abb. 19), wenn man davon ausgeht, dass die abbaubare oTS vollständig zu Biogas umgesetzt wird. Eine Darstellung dreier Kurvenverläufe von  $c_A$  bei leicht, unterschiedlich und schwer abbaubarem Substrat findet sich in der Literatur (SCHATTNER & GRONAUER 2000).



**Abb. 19:** Zusammenhang zwischen Biogasausbeute  $y_B$  und Ablaufkonzentration  $c_A$  in Bezug auf maximale Biogasausbeute  $y_{\max}$  und Zulaufkonzentration  $c_0$

Mit  $\bar{k}$  als Produkt aus  $k$  und  $\rho_A/\rho_g$  ergibt sich Gl. 42 und damit Gl. 43.

$$y_B = \frac{c_0}{B_R} \cdot \bar{k} \cdot \left( \frac{y_{\max} - y_B}{y_{\max}} \right) \quad \text{Gl. 42}$$

$$y_B = y_{\max} \cdot \frac{\bar{k} \cdot c_0}{\bar{k} \cdot c_0 + y_{\max} \cdot B_R} \quad \text{Gl. 43}$$

Es lassen sich also an  $y_B$  in Abhängigkeit von  $B_R$  für den ungehemmten Bereich hyperbolische Kurven des Typs

$$y = \frac{a \cdot b}{b + a \cdot x} \quad \text{mit } a = y_{\max} \text{ und } b = k \cdot \rho_A/\rho_g \cdot c_0$$

anpassen (vgl. Gl. 43). Der Wert für  $y_{\max}$  ist substratspezifisch, und der Parameter  $b$  aus der Kurvenanpassung ist als Summenparameter eine substrat- und prozessspezifische Größe. Mit Hilfe dieser Parameter lässt sich also  $y_B$  berechnen. Bei Kenntnis von  $\rho_A$ ,  $\rho_g$  und  $c_0$  lässt sich aus  $b$  der Wert für  $k$  herleiten. Dabei hängt  $k$  von der Abbaubarkeit des Substrates unter den gegebenen Prozessbedingungen wie Temperatur, Durchmischung, Hemmung etc. ab. Die Dichte des Ablaufes kann vereinfachend mit  $1.000 \text{ kg m}^{-3}$  gleichgesetzt werden, da die rheologischen Untersuchungen für die Reaktorabläufe aller untersuchten Varianten bei geringen und maximalen Raumbelastungen Werte zwischen  $954$  und  $1.067 \text{ kg m}^{-3}$  aufweisen (vgl. Tab. A 3 und Tab. A 4). Die Dichte des Biogases

hängt von der jeweiligen Gaszusammensetzung ab (vgl. Gl. 31). Die Zulaufkonzentration ist durch den oTS-Gehalt des Input-Materials vorgegeben.

Wie anfangs beschrieben, gilt die hergeleitete Funktionsgleichung nur für den Prozess ohne deutliche Hemmung bis zu einer kritischen Raumbelastung  $B_{R,k}$ . Für  $B_R$ -Werte oberhalb  $B_{R,k}$  kann es zu einer Hemmung kommen, und Gl. 43 muss um eine oder mehrere Hemmfunktionen  $I_i$  erweitert werden. Für eine ab  $B_{R,k}$  gehemmte Biogasfunktion  $y_{B,I}$  mit  $n$  Hemmfaktoren ist eine mögliche Funktionsgleichung gegeben (Gl. 44). Dabei muss jede Hemmfunktion  $I_i$  so transformiert werden, dass sich die Funktionswerte im Bereich zwischen 0 und 1 bewegen. Für den ungehemmten Bereich bei  $B_R$  kleiner  $B_{R,k}$  verändern die Funktionswerte der  $I_i$  mit 1 die ungehemmte Funktion (Gl. 43) damit nicht. Für Werte oberhalb  $B_{R,k}$  verursachen die Funktionswerte der  $I_i$  eine angepasste Stauchung der gegen Unendlich strebenden ungehemmten Funktion. Die erweiterte Funktion  $y_{B,I}$  kann demnach auch abknicken und bei einer Raumbelastung, bei der die Biogasproduktion zum Erliegen kommt, Funktionswerte von 0 annehmen.

$$y_{B,I} = y_B \prod_{i=1}^n I_i \quad \text{Gl. 44}$$

Zur Ermittlung möglicher Hemmfunktionen  $I_i$  sind Anpassungen an hemmende Parameter in Abhängigkeit von  $B_R$  bei der Biogasproduktion notwendig. Mögliche Kurvenanpassungen  $y_i$  können für Anpassungen an wasserdampfllüchtige Säuren ( $y_{\text{org.Sr.}}$ ), über GC analysierte Gesamtsäuren ( $y_{\text{GC}}$ ), Propionsäure ( $y_{\text{PS}}$ ) etc. mittels Sigmoid-Funktion mit drei (Gl. 45) oder vier Parametern (Gl. 46) erfolgen.

$$y_i = \frac{a_i}{1 + e^{-\left(\frac{B_R - x_0}{b_i}\right)}} \quad \text{Gl. 45}$$

$$y_i = y_0 + \frac{a_i}{1 + e^{-\left(\frac{B_R - x_0}{b_i}\right)}} \quad \text{Gl. 46}$$

Eine Anpassung an den pH-Wert kann über eine Sigmoid-Funktion mit drei Parametern erfolgen, wenn die pH-Werte zuvor zu  $y_{\text{pH}}^{\text{trans}}$  transformiert worden sind. Dazu werden die pH-Werte in Abhängigkeit von  $B_R$  von dem im ungehemmten Bereich gemittelten pH-Wert  $\bar{y}_{\text{pH}}$  subtrahiert (Gl. 47).

$$y_{\text{pH}}^{\text{trans}} = \bar{y}_{\text{pH}} - y_{\text{pH}} = \frac{a_{\text{pH}}}{1 + e^{-\left(\frac{B_R - x_0}{b_{\text{pH}}}\right)}} \quad \text{Gl. 47}$$

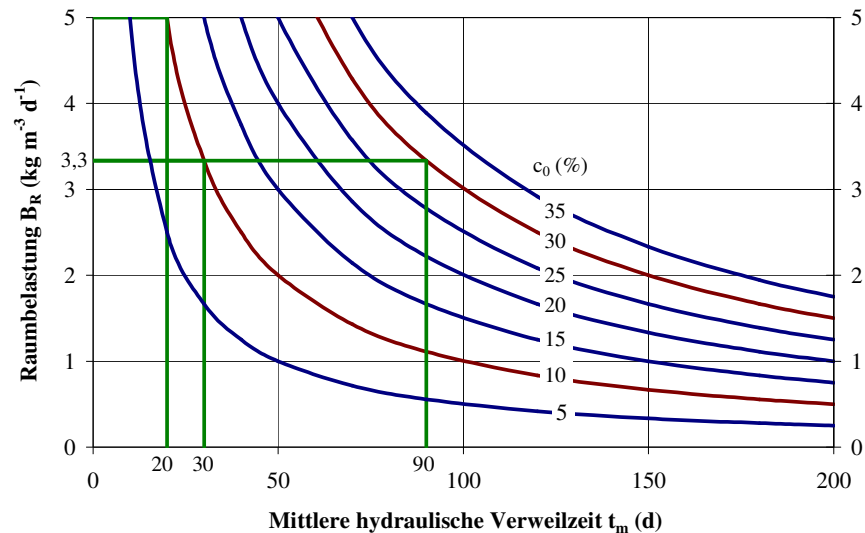
Mit Hilfe der Parameter  $x_0$  und  $b_i$  lässt sich  $I_i$  berechnen, so dass die Funktionswerte zwischen 0 und 1 liegen (Gl. 48).

$$I_i = 1 - \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{B_R - x_0}{b_i}\right)}} \quad \text{Gl. 48}$$

Bei Betrachtungen zur Substrathemmungskinetik werden in der Literatur teilweise nur die undissoziierten Anteile der Essigsäure für die Bestimmung der ungehemmten Methanproduktion sowie der Propionsäure, des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs für die Bestimmung der Hemmwirkung betrachtet (MÄRKL & FRIEDMANN 2006). Für die Berechnung der jeweils undissoziiert vorliegenden Anteile ist die Kenntnis des pH-Wertes, der Dissoziationskonstanten und des Aktivitätskoeffizienten notwendig. Aufgrund des pH-Wert-Abfalls bei zunehmender Propionsäurekonzentration steigt der Anteil an undissoziierter Säure mit zunehmender Raumbelastung nicht mehr gemäß der Sigmoid-Funktion (Gl. 45), sondern exponentiell ohne definierbares Maximum. Dadurch ist eine Bestimmung der Hemmfunktion  $I_{\text{PS}}$  nach Gl. 45 nicht möglich. Vereinfachend wird daher im Folgenden vom Anteil an dissoziiert und undissoziiert vorliegender Gesamtsäuren bzw. Propionsäuren ausgegangen. Bei der Substrathemmungskinetik wird allgemein die Abhängigkeit der spezifischen Wachstumsrate von der Konzentration des toxischen Wachstumssubstrats dargestellt. Für die Bestimmung der Hemm- und Sättigungskonstanten, bzw. des sogenannten Inhibitionsterms, wird die normierte, relative Methanproduktion in Abhängigkeit von dem undissoziierten Anteil des Hemmfaktors dargestellt (MÄRKL & FRIEDMANN 2006). Bei den vorliegenden Versuchen führt dieser Weg zu keinem Ergebnis, da jeder  $y_B$ -Datenpunkt in Verhältnis zum  $y_B$ -Funktionswert der jeweiligen  $B_R$  gesetzt werden muss. Dies führt zu Punktwolken um 1 bei geringen Hemmkonzentrationen mit nur ein bis zwei deutlich geringeren Funktionswerten bei höheren Hemmkonzentrationen. Auf dieser Basis lassen sich jedoch keine aussagekräftigen Kurvenanpassungen ermitteln.

Die bisherigen Betrachtungen basieren jeweils auf dem Belastungsparameter  $B_R$ , da mit verstärktem Einsatz von NawaRos in fester Form die mittlere Verweilzeit  $t_m$  an Bedeutung verliert (REINHOLD 2005). Gleiche Überlegungen lassen sich jedoch auch ausgehend von  $t_m$  anstellen, da diese beiden Parameter in engem Verhältnis zueinander

stehen (vgl. Abb. 9). In der Literatur werden häufig Aussagen über Gasausbeuten und Prozessstabilität in Zusammenhang mit  $t_m$  gebracht. Geht man davon aus, dass die Dichte des Zulaufs im Reaktor  $1.000 \text{ kg m}^{-3}$  beträgt, da die Zwischenräume im Biogasreaktor mit Wasser aufgefüllt sind, besteht zwischen  $t_m$  und  $B_R$  der dargestellte Zusammenhang für unterschiedliche  $c_0$  (Abb. 20).



**Abb. 20:** Beziehung zwischen Raumbelastung  $B_R$ , mittlerer Verweilzeit  $t_m$  und Substratkonzentration  $c_0$

In der Praxis ist für die Vergärung von Schweine- und Rindergülle für  $t_m$  meist ein Wert zwischen 20 und 30 Tagen anzutreffen. Bei einer oTS-Konzentration der Rindergülle von 10 % ergeben sich daraus Raumbelastungen von 5 bzw.  $3,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Bei der Monovergärung von Energiepflanzen wie beispielsweise Maissilage ( $c_0 = 30 \%$ ) sind mittlere Verweilzeiten von 20 bis 30 Tagen nicht möglich, da diese zu hohe Raumbelastungen und damit eine Übersäuerung des Prozesses bedingen würden. Bei mesophiler Monovergärung von Maissilage kann  $B_R$  in Höhe von  $3,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  schon als sehr hoch, aber unter optimalen Bedingungen als noch praktikabel angesehen werden. In diesem Fall ergibt sich eine dreimal höhere Verweilzeit von 90 Tagen gegenüber der Güllevergärung.

### 4.3.2 Mesophile Vergärung

#### Basis Rindergülle

Für die mesophile Monovergärung von Mais- und Rübensilage auf Basis von Rindergüllen-Impfeschlamm setzt die Übersäuerung und ausgeprägte Prozesshemmung ab  $B_R$  von 3,5 bzw. 4,8  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  deutlich ein. Für diese Varianten lassen sich die Kurven  $y_i$  an die Hemmstoffe pH, organische Säuren und Propionsäure anpassen. Beispielpflicht seien  $y_{\text{org.Sr.}}$ ,  $y_{\text{PS}}$  und die Kurvenanpassung an die transformierten pH-Werte  $y_{\text{pH}}^{\text{trans}}$  sowie  $y_{\text{pH}}$  in Abhängigkeit von  $B_R$  für die mesophile Monovergärung von Maissilage dargestellt (Abb. 21).

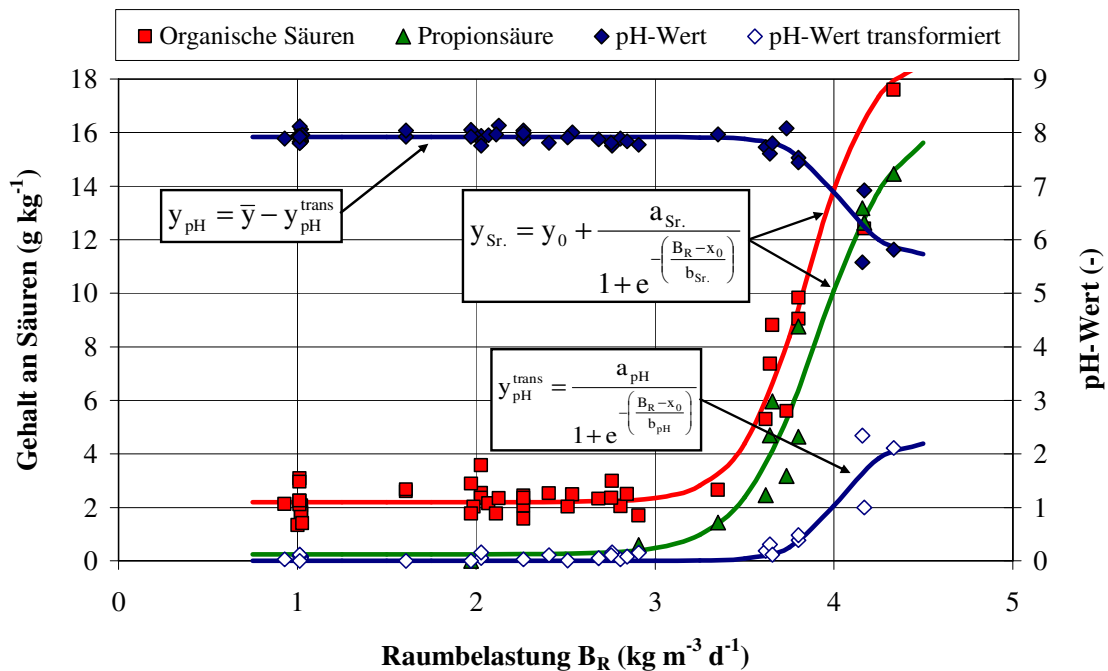


Abb. 21: Hemmfaktoren pH-Wert, organische Säuren und Propionsäure mit Kurvenanpassungen  $y_i$  in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bei mesophiler Monovergärung von Maissilage mit  $\bar{y}$  als Mittelwert der pH-Werte bis  $B_R = 3 \text{ kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$

Es zeigt sich, dass in dieser und in folgenden ausgewerteten Monovergärungen die beste Kurvenanpassung an die gehemmte  $y_B$ -Kurve erfolgt, wenn  $y_B$  nur mit  $I_{\text{pH}}$  multipliziert wird. Eine Ursache kann sein, dass sowohl die oTS-Biogasausbeute als auch der pH-Wert eine verzögerte Reaktion auf Prozessstörungen zeigen. Für die Monovergärung der Roggen-GPS kann nur eine beginnende Prozessstörung bei  $B_R$  im Bereich zwischen 3 und 4  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  festgestellt werden. Für Aussagen über den Kurvenverlauf von  $y_{B,I}$  bei  $B_R$  von über 4  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  fehlen belastbare Daten.



Für die mesophilen Monovergärungen der untersuchten NawaRos erweist sich die Biogasproduktion bis zur kritischen Raumbelastung  $B_{R,k}$  in Höhe von  $3,0 \pm 0,25 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  als Bereich ohne ausgeprägte Hemmung.  $B_{R,k}$  sollte so gewählt werden, dass unterhalb dieser Raumbelastung keine deutliche Hemmwirkung beobachtet werden kann. Andererseits sollte  $B_{R,k}$  groß genug sein, damit für eine aussagekräftige Kurvenanpassung nach Gl. 43 ausreichend Versuchsdaten zur Verfügung stehen. Für die Berechnung des Kurvenverlaufs im Bereich der Prozesshemmung ist es nicht entscheidend, ob  $B_{R,k}$  exakt am Wendepunkt liegt, da sich die Hemmfunktionen ausschließlich aus den tatsächlich gemessenen Hemmfaktoren bei allen  $B_R$  ergeben (vgl. Abb. 21). Bei den Kovergärungen und der Vergärung reiner Gülle wird daher für  $B_{R,k}$  ein Wert von  $4,0 \pm 0,25 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  angenommen. Damit entsprechen die Ergebnisse etwa den Erfahrungen von WEILAND (2003B), denen zufolge Rübensilage als Monosubstrat bis zu  $B_R$  von  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  vergoren werden kann. Vergärungen von Rübensilage als Kosubstrat sind hingegen bis  $B_R$  von  $5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  als stabil zu bezeichnen (WEILAND & HASSAN 2001). Für nicht genauer definierte Kosubstrate zeigen Untersuchungen, dass bei Überschreiten einer Raumbelastung von  $4,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  eine Überlastung des Methanisierungsprozesses eintritt (OECHSNER 2000). Die wöchentlich gemittelten oTS-Biogasausbeuten bei der mesophilen Vergärung der NawaRos als Monosubstrat und Kosubstrat mit Rindergülle sind in Abhängigkeit von  $B_R$  dargestellt (Abb. 22). An die jeweiligen  $y_B$  bis  $B_{R,k}$  können mit annähernd hoher Genauigkeit Kurvenanpassungen gemäß der hyperbolischen Funktion (Gl. 43) erfolgen. Dabei entspricht die jeweils oberste Kurve der Monovergärung des NawaRos und die unterste der Vergärung reiner Rindergülle. Für die Varianten mit Kosubstraten bzw. reiner Gülle werden die so ermittelten Kurven bis zu  $B_R$  von  $6,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  fortgesetzt, da der Prozess der Übersäuerung während der Langzeitversuche nicht erfolgte. Es kann also in diesen Fällen keine Hemmfunktion  $I_i$  ermittelt werden. Die Versuchsergebnisse bei  $B_R$  von  $6,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  liegen jedoch trotz beginnender Übersäuerung noch annähernd auf den ermittelten Kurvenverläufen.

Für den Bereich von  $B_R$  zwischen 0 und ca.  $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  sind die Kurven gestrichelt dargestellt, da es sich hier aufgrund nicht ausreichend vorliegender Messwerte um Extrapolationen handelt. Ob die Kurvenanpassungen für minimale Raumbelastungen tatsächlich derart verlaufen, bleibt für die Zukunft zu ermitteln.

Aus den hyperbolischen Funktionsgleichungen der Kurvenanpassungen lassen sich für den nur geringfügig gehemmten Bereich bis  $B_{R,k}$  bei bekannten  $c_0$  und  $\rho_g$  die maximal

mögliche Biogasausbeute  $y_{\max}$  und  $k$  berechnen (Tab. 18). Dabei wird  $c_0$  über den Versuchszeitraum bei ungehemmter Biogasproduktion gemittelt und  $\rho_g$  aus den gemittelten Methangehalten berechnet (Gl. 31). Die Dichte des Biogases liegt bei den mesophilen Versuchen je nach Zusammensetzung in einem Bereich zwischen 1,12 und 1,29 kg m<sup>-3</sup>.

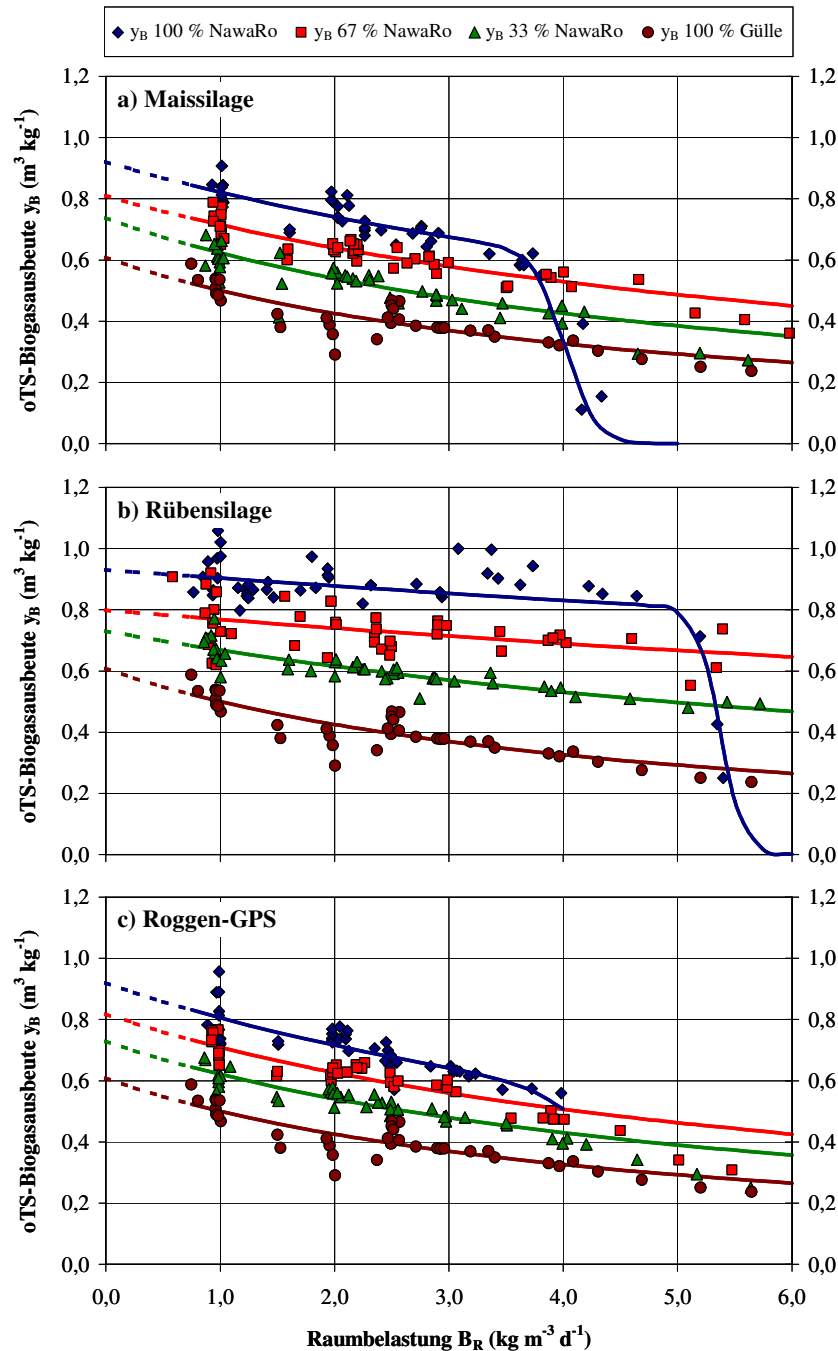


Abb. 22: oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  bei mesophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$

Bei der mesophilen Vergärung auf Basis von Rindergülle kann am besten die Variante mit 33 % Roggen-GPS über die hyperbolische Funktion beschrieben werden. In diesem Fall werden 86,5 % der Gesamtstreuung mit Hilfe der Regression beschrieben. Bei der

Monovergärung von Rübensilage lässt sich unterhalb von  $B_{R,k}$  kein signifikanter Einfluss von  $B_R$  auf  $y_B$  erkennen. In diesem Fall besagt der F-Test mit  $F_{\text{err}} = 2,76 < 4,15 = F_{0,95}(1;32)$ , dass die Nullhypothese angenommen werden muss, also der Zusammenhang zwischen  $B_R$  und  $y_B$  nicht mit einem Risiko von weniger als 5 % durch die Funktion erklärt werden kann. Der P-Wert, also die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers bei Annahme der Alternativhypothese, beträgt 10,6 %. Die Alternativhypothese besagt, dass ein signifikanter Zusammenhang zwischen  $B_R$  und  $y_B$  gemäss der hyperbolischen Funktion (Gl. 43) besteht. Bei der Vergärung von 33 % Rübensilage kann zwar die Alternativhypothese akzeptiert werden, der P-Wert beträgt jedoch 0,022, dass Risiko der fälschlichen Annahme der Hypothese liegt bei 2,2 %. Bei allen anderen getesteten Varianten ist der P-Wert für die Varianzanalyse zur Regression kleiner als 0,0001. Der t-Test bezüglich der Koeffizienten a und b aus der Funktion ergibt ebenfalls P-Werte von unter 0,0001, abgesehen von den Werten für die b-Koeffizienten bei der Monovergärung von Rübensilage (0,1102) und der Vergärung von 33 % Rübensilage (0,022).

**Tab. 18: Ergebnisse der Kurvenanpassungen bei der mesophilen Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Rinder- und Schweinegülle: Zulaufkonzentration  $c_0$ , Dichte des Biogases  $\rho_g$ , Bestimmtheitsmaß der Anpassung  $R^2$ , maximale Biogasausbeute  $y_{\text{max}}$  und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k**

Anteil in Mischung	Rindergülle					Schweinegülle				
	$c_0$ [%]	$\rho_g$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$R^2$ [%]	$y_{\text{max}}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	k [d <sup>-1</sup> ]	$c_0$ [%]	$\rho_g$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$R^2$ [%]	$y_{\text{max}}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	k [d <sup>-1</sup> ]
100 % Maissilage	29,2	1,279	59,7	0,92	0,033	25,3	1,286	14,8	0,82	0,147
67 % Maissilage	14,7	1,253	80,0	0,81	0,052	9,9	1,258	31,1	0,69	0,301
33 % Maissilage	9,7	1,224	84,4	0,74	0,051	6,0	1,205	52,5	0,62	0,119
100 % Rübensilage	12,4	1,258	7,9	0,93	0,316	11,4	1,293	40,5	1,08	0,162
67 % Rübensilage	10,0	1,245	13,7	0,80	0,252	7,3	1,237	47,0	0,89	0,155
33 % Rübensilage	8,4	1,221	69,2	0,73	0,113	5,5	1,192	49,8	0,73	0,105
100 % Roggen-GPS	19,8	1,232	58,6	0,92	0,040	20,2	1,237	68,3	1,01	0,028
67 % Roggen-GPS	12,5	1,219	81,9	0,82	0,052	9,2	1,219	80,8	0,88	0,052
33 % Roggen-GPS	9,2	1,199	86,5	0,73	0,054	5,9	1,181	82,0	0,81	0,057
100 % Gülle	7,2	1,175	65,2	0,61	0,046	4,4	1,116	51,2	0,55	0,057

Bei den Versuchen auf Basis von Rindergülle unterscheiden sich die Werte für  $y_{\text{max}}$  der jeweiligen NawaRos mit ca. 0,9 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS bei der Monovergärung und 0,8 bzw. 0,7 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS bei den Kovergärungen mit 67 % bzw. 33 % oTS aus dem Kosubstrat nicht voneinander. Aus reiner Rindergülle wird  $y_{\text{max}}$  in Höhe von 0,6 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> erzielt. Die ermittelten Maximalwerte für Raumbelastungen von annähernd Null beim kontinuierlichen Verfahren übersteigen damit teilweise deutlich die in den Batch-Versuchen ermittelten Maximalwerte (vgl. Kap. 4.1). Zum einen können verfahrensbedingte Meßungenauigkeiten zu unterschiedlichen Ergebnissen geführt haben. Zum anderen

können dadurch auch Hypothesen bestätigt werden, dass aufgrund der ausgeglicheneren Bedingungen bei kontinuierlicher Vergärung höhere Gasausbeuten erreicht werden als bei Batch-Versuchen (SPECKMAIER ET AL. 2005, STEWART ET AL. 1984).

Wie schon angedeutet, unterscheiden sich die NawaRos deutlich bezüglich der Abnahme von  $y_B$  mit zunehmender Raumbelastung (vgl. Kapitel 4.2.1). Während bei der Monovergärung von Rübensilage auch bei Raumbelastungen von  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  noch 92 % der maximalen Gasausbeute erzielt werden, macht die entsprechende Gasausbeute bei der Vergärung von reiner Rindergülle mit  $0,38 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  nur etwa 60 % von  $y_{\max}$  aus. Diese substratspezifische Eigenschaft drückt sich in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  aus, die bei der kontinuierlichen Monovergärung von Rübensilage mit  $0,32 \text{ d}^{-1}$  deutlich höher liegt als bei der Rindergülle mit  $0,05 \text{ d}^{-1}$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit Werten für  $k$  von  $0,03$  bzw.  $0,04 \text{ d}^{-1}$  bei Mais- und Roggensilage annähernd gleich. Eine Ursache für die unterschiedlich hoch ausfallenden  $k$ -Werte kann in dem Rohfasergehalt der Substrate gesehen werden. Wie bei den Batch-Versuchen (vgl. Kap. 4.1) und in der Literatur (MUKENGELE ET AL. 2006) scheint auch hier der Abbau durch erhöhte Rohfasergehalte erschwert zu sein. Ein Vergleich der Biogasausbeuten aus Gülle, Roggen und Futterrüben kommt mit Angaben in Höhe von  $0,4$ ,  $0,9$  bzw.  $1,0 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  zu den Ergebnissen wie die hier vorgestellten bei niedrigen Raumbelastungen (ANONYMUS 2000).

Generell geht mit höheren Werten für  $k$  auch eine schlechtere Kurvenanpassung einher, da bei erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit der Einfluss von  $B_R$  auf  $y_B$  geringer ausfällt und damit die versuchsbedingten Abweichungen ausgeprägter sind.

### **Basis Schweinegülle**

Da bei keinen der untersuchten mesophilen Varianten auf Basis von Schweinegülle ausgeprägte Hemmungen beobachtet werden, können  $B_{R,k}$  und  $y_{B,I}$  bzw.  $I_i$  nicht ermittelt werden. Alle Versuche wurden bis zu  $B_R$  von maximal  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  durchgeführt, so dass alle  $y_B$ -Werte für die Kurvenanpassung genutzt werden können (Abb. 23). Es zeigt sich, dass ähnlich gute Anpassungen an  $y_B$  über Gl. 43 erfolgen wie bei den Versuchen auf Basis von Rindergülle (Tab. 18). Bei der Vergärung von Maissilage als Mono- und Kosubstrat werden mit Werten für  $R^2$  von  $14,8$  bis  $52,5 \%$  schlechtere Anpassungen erreicht. Dies liegt zum Teil an den höheren Werten von  $k$ , die in diesen Fällen zwischen  $0,12$  und  $0,30 \text{ d}^{-1}$  liegen. Damit sind die  $k$ -Werte ähnlich hoch wie bei der mesophilen Vergärung von Rübensilage auf Schweinegülle-Basis mit  $0,11$ - $0,16 \text{ d}^{-1}$ .

Da diese Werte wiederum niedriger sind als die bei der Rüben-Vergärung auf Basis von Rindergülle ( $0,11-0,32 \text{ d}^{-1}$ ), erfolgen die Kurvenanpassungen hier mit höheren  $R^2$  von 40,5-49,8 %. Die maximalen Gasausbeuten liegen mit Werten in Höhe von 0,82 für Maissilage und 1,08 bzw. 1,01  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS für Rüben- und Roggensilage als Monosubstrat ähnlich hoch wie bei den Versuchen auf Basis von Rindergülle. Schweinegülle erzielt etwas niedrigere maximale Gasausbeuten von 0,55  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  oTS als Rindergülle.

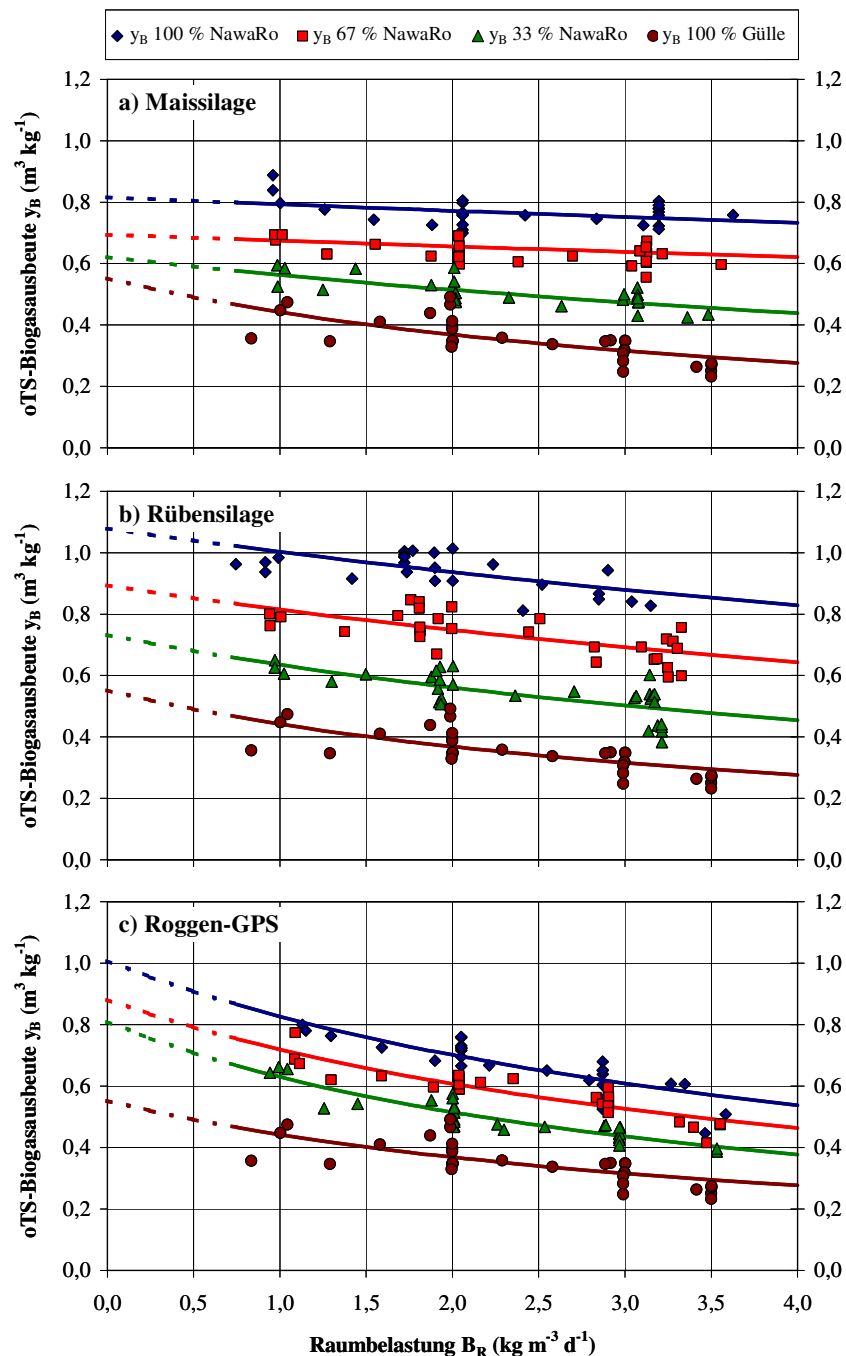


Abb. 23: oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  bei mesophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Schweinegülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$

### Vergleich Basis Rinder- und Schweinegülle

Eine Gegenüberstellung zeigt  $y_B$  in Abhängigkeit von  $B_R$  für den ungehemmten Bereich bis  $B_R$  von  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bei den Monovergärungen der NawaRos bzw. der Vergärung reiner Gülle jeweils für die Versuche mit Impfmateri al auf Basis von Rindergülle bzw. Schweinegülle (Abb. 24). Die Kurven der Monovergärung von Rübensilage und Roggen-GPS zeigen für Impfmateri al auf Basis von Rinder- und Schweinegülle ähnliche Verläufe. Besonders bei der Monovergärung von Maissilage unterscheiden sich jedoch  $y_{\max}$  mit Werten von  $0,9$  und  $0,8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS und  $k$  mit  $0,03$  und  $0,15 \text{ d}^{-1}$  bei Einsatz von Impfschlamm auf Basis von Rinder- bzw. Schweinegülle wesentlich. Dadurch wird deutlich, dass die Abbaubarkeit der Substrate nicht nur vom Inputmateri al, der Versuchsdurchführung und der Prozesstemperatur abhängt, sondern auch von den Mikroorganismen, die über das Impfmateri al den Biogasprozess auch im Folgenden beeinflussen. Bei der Vergärung von Schweinegülle werden mit  $k$  von  $0,09 \text{ d}^{-1}$  bei jeder Raumbelastung nur geringfügig niedrigere Biogasausbeuten als bei Rindergülle erzielt.

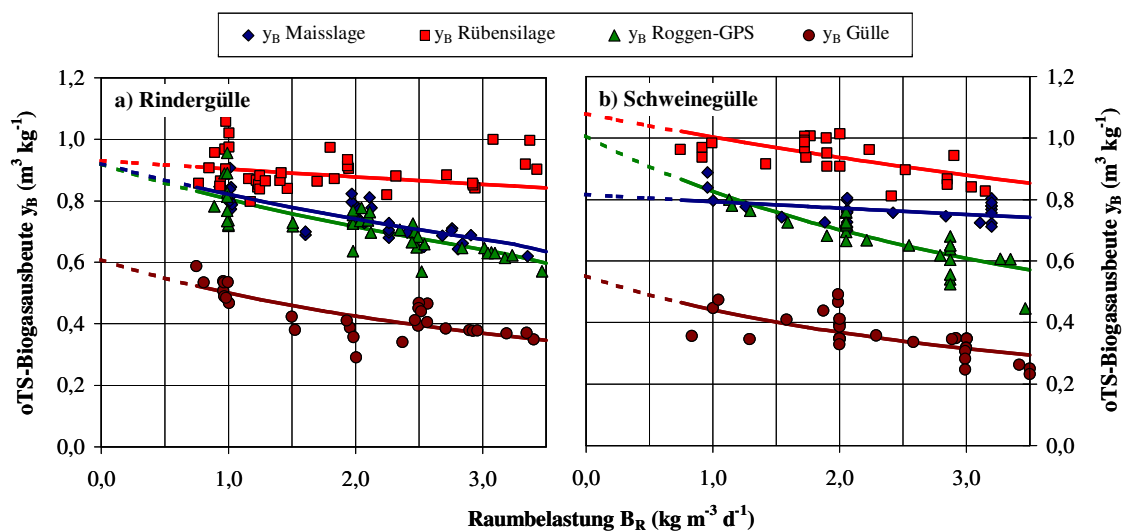


Abb. 24: oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  bei mesophiler Vergärung von Mais-, Rüben- und Roggensilage als Monosubstrat sowie reiner Gülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bis  $B_{R,k}$  bei Versuchen mit Impfgülle auf Basis von a) Rindergülle und b) Schweinegülle

### 4.3.3 Thermophile Vergärung

#### Basis Rindergülle

Analog zu den Ergebnissen bei der mesophilen Vergärung (vgl. Kap. 4.3.2) findet sich im Anhang eine Darstellung der Hemmfaktoren  $y_i$  in Abhängigkeit von  $B_R$  für die thermophil durchgeführten Monovergärungen bei Einsatz von Impfgülle auf Basis von Rindergülle (Abb. A 23).

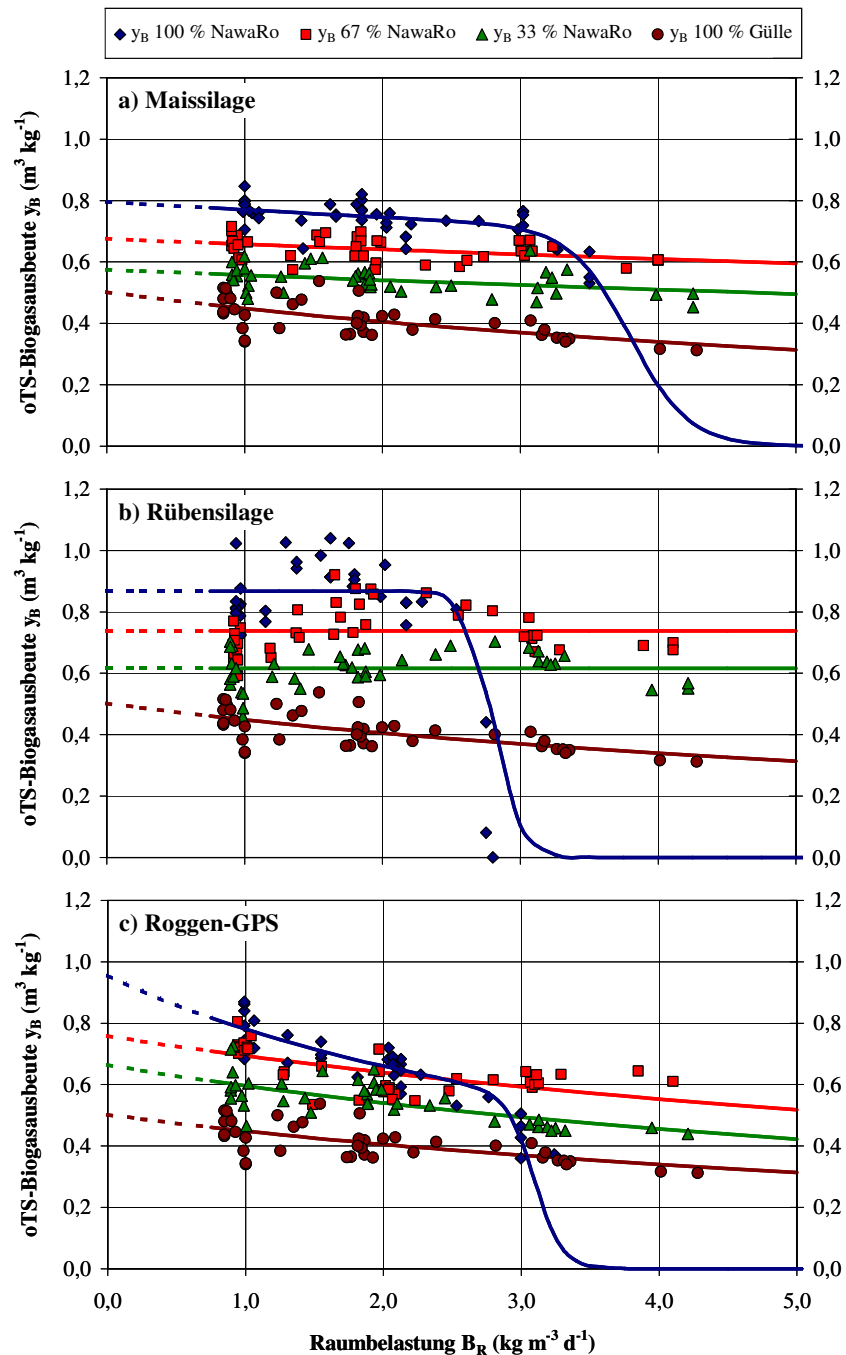


Abb. 25: oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  bei thermophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$

Die Werte für  $y_B$  in Abhängigkeit von  $B_R$  sind für alle thermophilen Varianten auf Basis von Rindergülle dargestellt (Abb. 25). Für die Monovergärungen lassen sich die angepassten Kurven aus den Hemmfunktionen  $I_{pH}$  und den hyperbolischen Kurvenanpassungen an die  $y_B$ -Werte im ungehemmten Bereich bis  $B_{R,k}$  herleiten. Die Werte für  $b_{pH}$  wurden teilweise auf- oder abgerundet, um genauere Kurvenanpassungen zu erhalten. Als  $B_{R,k}$  wird bei der Monovergärung von Maissilage der gleiche Wert von  $3,0 \pm 0,25 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  wie bei der mesophilen Vergärung angesetzt. Bei der thermophilen Monovergärung von Rüben- und Roggensilage liegt bei  $B_R$  von  $3,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bereits ein ausgeprägter Gehalt an Säuren und ein Rückgang der Biogasproduktion vor, so dass für die Kurvenanpassung nur Werte von  $B_R$  unterhalb  $2,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  berücksichtigt werden. Die Kurvenanpassungen an die thermophilen Varianten der Maissilage-Vergärung auf Basis von Rindergülle zeigen mit geringen  $R^2$  von 12,8-15,1 % und hohen k-Werten von  $0,10\text{-}0,27 \text{ d}^{-1}$ , dass sich  $B_R$  nur sehr geringfügig auf  $y_B$  auswirkt (Tab. 19). Bei der Vergärung von Rübensilage besagt die Varianzanalyse zur Regression, dass die Streuung der  $y_B$ -Werte in Abhängigkeit von  $B_R$  nicht durch Gl. 43 begründet werden kann, da die jeweiligen P-Werte größer sind als 0,05. In diesen Fällen wirkt sich  $B_R$  bis zu  $B_{R,k}$  also nicht wesentlich auf die Gasausbeute aus. Da der t-Test bezüglich des Parameters  $y_{\max}$  jedoch ergibt, dass der P-Wert kleiner als 0,0001 ist, wird diese Größe ebenfalls als auswertbar angesehen.

Bei der Monovergärung von Roggen-GPS ist ein sehr steiler Abfall von  $y_B$  bei gesteigerten Raumbelastungen zu beobachten, der sich in einem relativ niedrigen k-Wert von  $0,03 \text{ d}^{-1}$  auswirkt. Auch  $y_{\max}$  ist mit  $0,96 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  im Vergleich zu den anderen Versuchsergebnissen relativ hoch, so dass hier möglicherweise von gestörten Prozessbedingungen ausgegangen werden muss.

Im Vergleich zur mesophilen NawaRo-Vergärung auf Basis von Rindergülle fällt  $y_{\max}$  bei der thermophilen Vergärung in der Regel niedriger aus. Hier werden bei der Vergärung von Mais- und Rübensilage maximale Gasausbeuten bei der Monovergärung in Höhe von  $0,80$  bzw.  $0,87 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS erzielt. Die Kovergärungen ergeben  $y_{\max}$  von ca.  $0,7$  bzw.  $0,6 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  bei 67 % bzw. 33 % Kosubstrat in der Mischung mit Rindergülle. Bei der reinen Rindergülle fällt  $y_{\max}$  mit  $0,5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS deutlich niedriger aus. Eine mögliche Ursache ist der unterschiedliche oTS-Gehalt der in den beiden aufeinander folgenden Versuchsjahren eingesetzten Rindergüllen. Bei den thermophilen Versuchen kam die Rindergülle mit einem deutlich niedrigeren oTS-Gehalt von 5,9 % in der Frischmasse gegenüber 7,3 % bei den mesophilen Versuchen zum Einsatz. In



allen Fällen der thermophilen Vergärung gibt es jedoch entweder keine eindeutige Abnahme von  $y_B$  bei gesteigerter Raumbelastung, oder  $k$  ist sehr groß, was wiederum eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet. Demnach sind die Gasausbeuten auch bei höheren Raumbelastungen fast noch maximal (Abb. 25). Auf der anderen Seite tritt bei der thermophilen Mono-Vergärung eine ausgeprägte Hemmung schon bei  $B_R$ -Werten von jeweils unter  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  und damit deutlich früher ein als bei der mesophilen Vergärung.

**Tab. 19: Ergebnisse der Kurvenanpassungen bei der thermophilen Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Rinder- und Schweinegülle: Zulaufkonzentration  $c_0$ , Dichte des Biogases  $\rho_g$ , Bestimmtheitsmaß der Anpassung  $R^2$ , maximale Biogasausbeute  $y_{\max}$  und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$**

Anteil in Mischung	Rindergülle					Schweinegülle				
	$c_0$ [%]	$\rho_g$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$R^2$ [%]	$y_{\max}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$k$ [d <sup>-1</sup> ]	$c_0$ [%]	$\rho_g$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$R^2$ [%]	$y_{\max}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$k$ [d <sup>-1</sup> ]
100 % Maissilage	29,9	1,270	12,8	0,80	0,101	28,5	1,243	40,3	1,03	0,013
67 % Maissilage	12,7	1,250	15,1	0,68	0,247	10,2	1,255	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
33 % Maissilage	8,1	1,228	14,6	0,58	0,273	6,2	1,193	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
100 % Rübensilage	10,6	1,261	<sup>1)</sup>	0,87	<sup>1)</sup>	13,6	1,232	29,5	0,88	0,065
67 % Rübensilage	8,3	1,227	<sup>1)</sup>	0,74	<sup>1)</sup>	8,2	1,224	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
33 % Rübensilage	6,8	1,212	<sup>1)</sup>	0,62	<sup>1)</sup>	5,8	1,219	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
100 % Roggen-GPS	20,2	1,238	59,3	0,96	0,026	20,8	1,234	<sup>1)</sup>	0,73	<sup>1)</sup>
67 % Roggen-GPS	11,2	1,226	37,7	0,76	0,089	9,6	1,222	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
33 % Roggen-GPS	7,7	1,213	41,6	0,66	0,092	6,0	1,217	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
100 % Gülle	5,8	1,196	39,1	0,50	0,086	4,4	1,204	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Varianzanalyse erlaubt keine Kurvenanpassung über Gl. 43 mit P-Wert < 0,05

<sup>2)</sup> Gasausbeuten wurden aufgrund zu starker Prozesshemmungen nicht ausgewertet

### Basis Schweinegülle

Bei der thermophilen Vergärung der NawaRos als Monosubstrat mit Impfmateriale aus der Schweinegülle-Biogasanlage steigen die Gehalte an Säuren bereits ab  $B_R$  von  $2,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  deutlich an, so dass dieser Grenzwert als  $B_{R,k}$  gewählt wird (Abb. A 23). Bei der Monovergärung von Roggen-GPS kann keine gesicherte Kurvenanpassung über die hyperbolische Funktionsgleichung erfolgen. Für  $y_{\max}$  ergibt sich ein relativ niedriger Wert in Höhe von  $0,73 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$ . Für Rübensilage ergibt sich ein  $k$ -Wert von  $0,07 \text{ d}^{-1}$  und mit  $0,88 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  ein nahezu gleicher Wert für  $y_{\max}$  wie bei der Vergärung auf Basis von Rindergülle. Der Einfluss von  $B_R$  auf  $y_B$  ist bei der Monovergärung von Maissilage ähnlich extrem ausgeprägt wie bei der Monovergärung von Roggen-GPS auf Basis von Rindergüllen-Impfsubstrat. Die Werte für  $y_{\max}$  und  $k$  belaufen sich dabei auf  $1,03 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $0,01 \text{ d}^{-1}$ . Damit liegt in diesem Fall der geringste  $k$ -Wert von allen

untersuchten mesophilen und thermophilen Varianten vor. Auch hier muss möglicherweise von einer versuchsbedingten Prozessstörung ausgegangen werden.

Ein Vergleich der thermophilen Monovergärung beim Einsatz von Impfgülle auf Basis von Rinder- bzw. Schweinegülle macht deutlich, dass auch hier der Verlauf der  $y_B$ -Kurven in Abhängigkeit von  $B_R$  nicht allein substratabhängig ist, sondern von vielen Faktoren beeinflusst wird (Abb. 26).

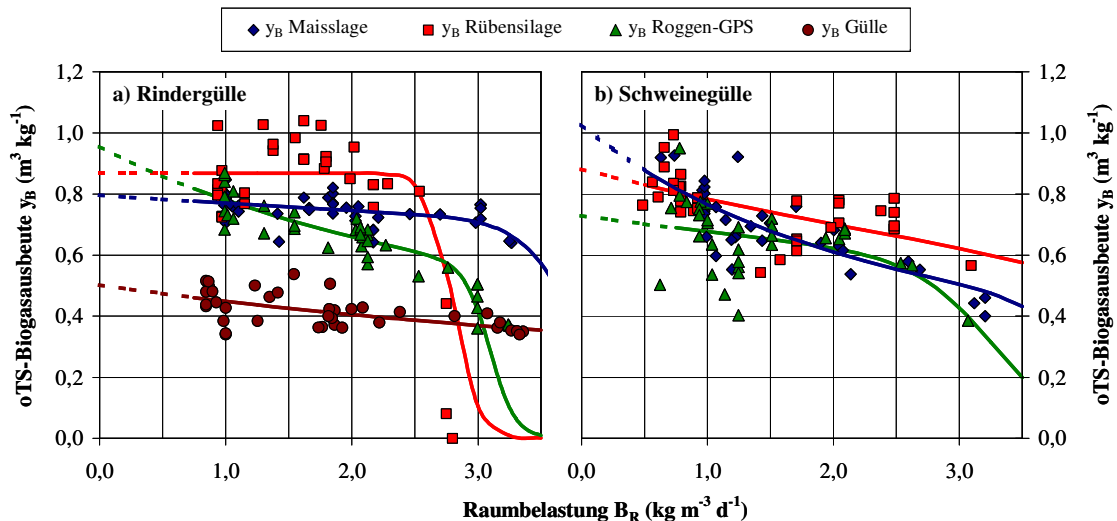
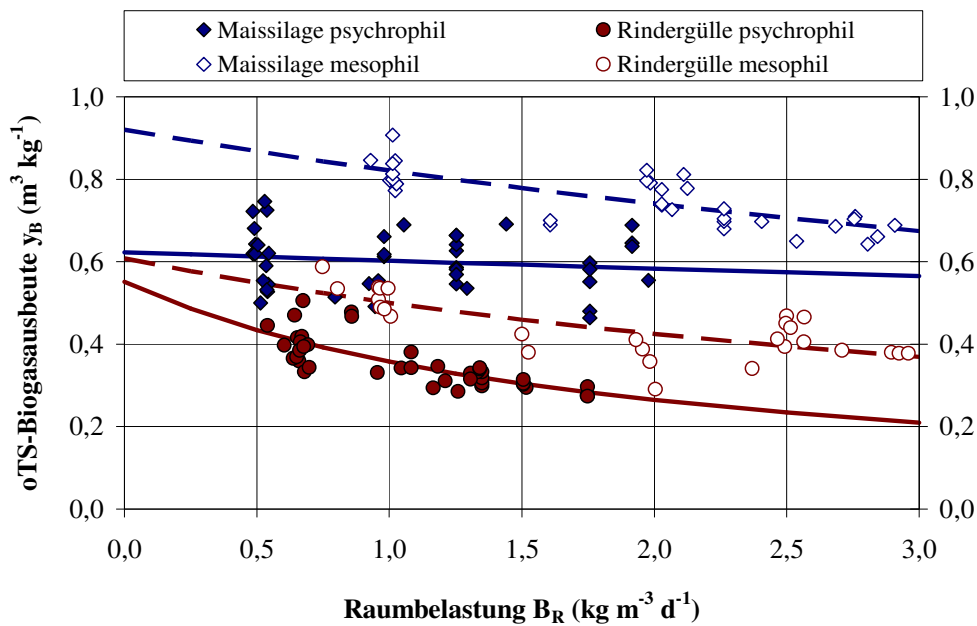


Abb. 26: oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  bei thermophiler Vergärung von Mais-, Rüben- und Roggensilage als Monosubstrat sowie reiner Gülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bis  $B_{R,k}$  bei Versuchen mit Impfgülle auf Basis von a) Rindergülle und b) Schweinegülle

#### 4.3.4 Psychrophile Vergärung

Für die psychrophile Vergärung sind  $y_B$  für Maissilage und Rindergülle in Abhängigkeit von  $B_R$  zum Vergleich zusammen mit den jeweils entsprechenden Varianten der mesophilen Vergärung dargestellt (Abb. 27). Dieser Vergleich sollte jedoch eigentlich nur für Methanausbeuten aufgestellt werden (s. Kap. 4.4.1), da sich mit unterschiedlichen Temperaturen auch die Löslichkeit des Kohlendioxids verändert.

Da bei der psychrophilen Vergärung  $B_R$  nicht über  $2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gesteigert wurde, kann auch hier keine Aussage über den Beginn einer Prozessstörung und damit  $y_I$  bzw.  $I_I$  getroffen werden. Bei den vorliegenden Versuchen wurde mit  $R^2$  von 60,8 % bei der Güllevergärung eine relativ gute Anpassung über die hyperbolische Funktionsgleichung erzielt. Bei der Maissilage-Vergärung besagt der F-Test mit einem P-Wert von 0,38 und einem Bestimmtheitsmaß in Höhe von 1,9 %, dass kein Zusammenhang zwischen  $B_R$  und  $y_B$  nach Gl. 43 festgestellt werden kann. Eine Aussage über  $y_{\max}$  kann aber nach dem t-Test für beide Varianten getroffen werden.



**Abb. 27: oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  bei psychrophiler Vergärung von Maissilage als Monosubstrat und Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$**

Bei der Maissilage-Vergärung liegt  $y_{\max}$  im psychrophilen Bereich mit  $0,62 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  deutlich unterhalb der  $y_{\max}$  im mesophilen Bereich mit  $0,92 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Eine Ursache für die geringeren Biogasausbeuten bei der psychrophilen Vergärung kann, wie bereits erwähnt, die höhere Löslichkeit des Kohlendioxids gegenüber der Vergärung bei höheren Temperaturen sein. Da  $y_B$  bei der psychrophilen Vergärung auch bei gesteigerter Raumbelastung kaum abnimmt, weisen die berechneten Funktionswerte bei  $B_R$  von  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  für den meso- und psychrophilen Bereich nur eine Differenz von  $0,11 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  auf. Bei der psychrophilen Gülle-Vergärung wird mit  $0,55 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  ebenfalls eine geringere maximale Biogasausbeute als bei der mesophilen Vergärung mit  $0,61 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  erreicht. Mit  $k$  von  $0,015 \text{ d}^{-1}$  macht es etwa nur ein Drittel vom Wert bei der mesophilen Rindergülle-Vergärung aus.

#### 4.3.5 Diskussion zu Literaturangaben

Auch in der Literatur sind abnehmende Gasausbeuten mit zunehmender Raumbelastung beobachtet worden (HEO ET AL. 2003, MORAR & OECHSNER 2002, STEWART ET AL. 1984), jedoch fehlt bislang die Beschreibung eines systematischen Zusammenhangs. Bei der Vergärung von Rinder- und Schweinegülle konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Methanausbeute und  $B_R$  nachgewiesen werden, wobei die Abnahme der Methanausbeute bei gesteigerter Raumbelastung ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen von 24°C gegenüber 35°C deutlicher ausgeprägt war (LINKE 1997). Auch bei kontinuierlichen Versuchen mit Lebensmittelabfällen konnten höhere Biogasausbeuten bei geringeren Raumbelastungen sowie höheren Temperaturen nachgewiesen werden (BOLZONELLA ET AL. 2003).

Eine Gegenüberstellung der Gaserträge und Raumbelastungen bei zwölf ausgewählten Biogasanlagen in der Schweiz belegen, dass auch in der Praxisanwendung bei höheren Raumbelastungen geringere Gasausbeuten zu erwarten sind (EDER & SCHULZ 2006). Die Darstellung der belastungsabhängigen Gas- und Methanausbeute einer Thüringer Biogasanlage ähnelt in der Tat in starkem Maße dem hier dargestellten Zusammenhang, es fehlt jedoch auch dort eine nähere Spezifizierung (REINHOLD 2005). Nach einer Empfehlung des KTBL für die zu wählende Raumbelastung zwischen 0,5 und 10 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> sinkt die Gasausbeute mit der Steigerung der Belastung von 1 bis 3 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> um bis zu 10 % je Belastungsstufe. Die Prozessstabilität sinkt jedoch bei einer Steigerung von  $B_R$  ab 3 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Demnach werden maximale Reaktorbelastungen für die Monovergärung von NawaRos von bis zu 3 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und für die Kovergärung mit Rinder- und Schweinegülle in Höhe von 3-4 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> empfohlen (ANONYMUS 2005).

Mit Hilfe der zuvor dargestellten Parameter zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen  $B_R$  und  $y_B$  lassen sich Literaturangaben zu Gasausbeuten bei kontinuierlicher Vergärung besser einordnen (Tab. 20). Im Folgenden werden für die Berechnungen der  $B_R$ -abhängigen Gasausbeuten im Falle der vorliegenden Versuche die Parameter der mesophilen Vergärung von NawaRos auf Basis des Rindergüllen-Impfschlamms bzw. von Rinder- und Schweinegülle zugrunde gelegt.

**Tab. 20: Biogasausbeuten  $y_B$  bzw.  $y_{oS}$  und Methanausbeuten  $y_{CH_4}$  bei der mesophilen Vergärung von NawaRos in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$ : Literaturangaben und eigene Berechnungen nach Gl. 32 und Gl. 43**

Substrat	Quelle	$B_R$ [kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> ]	Parameter	Literatur [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	Berechnung [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]
Futterrüben	[1]	1,3	$y_B$	0,75	0,90
Maissilage	[2]	2,0-3,2	$y_B$	0,56	0,66-0,74
Futterrübensilage	[2]	2,0-3,2	$y_B$	0,75	0,85-0,88
Maissilage	[3]	2,5	$y_B$	0,44	0,71
Rindergülle (RG)	[4]	3,39	$y_{oS}$	0,32	0,35
Schweinegülle (SG)	[4]	1,48	$y_{oS}$	0,43	0,40
74% RG + 26% Maissilage	[4]	4,17	$y_{oS}$	0,54	0,40
Mischgülle: 50% RG + 50% SG	[4]	1,82	$y_{oS}$	0,44	0,42
50% Mischgülle + 50% Rübensilage	[4]	3,52	$y_{oS}$	0,91	0,59
Rübensilage	[5]	2,7	$y_B$	1,02	0,86
Mischgülle	[5]	1,2	$y_B$	0,47	0,42-0,48
Rindergülle	[6]	2,0-4,0	$y_B$	0,27-0,37	0,33-0,42
Schweinegülle	[6]	0,5-3,8	$y_B$	0,36-0,54	0,28-0,49
Maissilage	[6]	1,0-4,0	$y_B$	0,30-0,81	0,62-0,82
Silomais + Gülle	[7]	2,5	$y_{CH_4}$	0,35	0,21-0,39
Rindergülle	[8]	3,0	$y_{CH_4}$	0,17	0,23
Schweinegülle	[9]	3,3	$y_{CH_4}$	0,36	0,19
Schweinegülle	[9]	10	$y_{CH_4}$	0,26	0,10
NawaRos in Praxisanlagen	[10]	3,5	$y_{CH_4}$	0,26	0,18-0,43

Quellen: [1] ANONYMUS 2006A; [2] KRIEG 2000; [3] STEWART ET AL. 1984; [4] LINKE & VOLLMER 2002; [5] LINKE 2003A; [6] AMON ET AL. 2004B; [7] LEMMER & OECHSNER 2001A; [8] OECHSNER & LEMMER 2003; [9] HASHIMOTO 1983; [10] PUCHAS 2006

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit Literaturangaben zur kontinuierlichen mesophilen Vergärung von NawaRos macht deutlich, dass Literaturangaben wesentlichen Schwankungen unterliegen und teilweise den hier dargestellten Versuchsergebnissen entsprechen, teilweise jedoch deutlich höher oder niedriger ausfallen.

Zum Beispiel wurden bei dem Graskraft-Projekt 1999 in Triesdorf bei der Monovergärung von Futterrüben bei  $B_R$  von 1,3 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> Biogasausbeuten von 0,75 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS erzielt (ANONYMUS 2006A). Andere kontinuierliche Langzeitversuche bei 35-39°C ergaben für Maissilage und Futterrübensilage bei  $B_R$  von 2,0-3,2 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> Gasausbeuten in Höhe von 0,56 bzw. 0,75 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS (KRIEG 2000). Damit liegen die Literaturdaten unterhalb der hier dargestellten Versuchsergebnisse. Die Differenz von  $y_B$  bei Mais- und Rübensilage von 0,19 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS (KRIEG 2000) entspricht jedoch genau der bei den vorliegenden mesophilen Versuchen auf Basis von Rindergülle vorliegenden Differenz bei einer Raumbelastung von 3,2 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>.

Für die mesophile Monovergärung von Maissilage bei  $B_R$  von 2,5 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> wird in der Literatur  $y_B$  in Höhe von 0,44 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS angegeben, jedoch wurde bei den Versuchen

zur Maissilage so viel Leitungswasser hinzugegeben, dass sich eine mittlere Verweilzeit von nur 20 Tagen einstellte (STEWART ET AL. 1984). Bei einer ebenfalls verkürzten Verweilzeit von 32,7 Tagen ergaben sich für Maissilage in anderen Versuchen Biogasausbeuten von  $0,62 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  (SPECKMAIER ET AL. 2005). Damit verbleibt die Silage deutlich kürzer im Fermenter als ohne Zugabe von Wasser, wo  $t_m$  bei  $c_0$  von ca. 30 % etwa 120 Tage betragen würde (vgl. Abb. 20), so dass die Biogasausbeuten auch niedriger ausfallen.

In vorhergehenden Versuchen am ATB wurden bei mesophiler Vergärung von Gülle mit pflanzlichen Biomassen, abgesehen von der Kovergärung von Rübensilage, ähnliche Versuchsergebnisse wie die hier vorliegenden erzielt (LINKE & VOLLMER 2002). Dies ist auch bei Versuchen zur meso- und thermophilen Monovergärung von Rübensilage bei  $B_R$  von  $2,7 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  mit ebenfalls sehr hohen Gasausbeuten von 1,02 bzw.  $1,15 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  (LINKE 2003A) der Fall. Auch eine Mischung aus Rinder- und Schweingülle erzielte bei diesen Versuchen mit  $y_B$  von  $0,47 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bei  $B_R$  von  $1,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  nahezu identische Ergebnisse wie die hier dargestellten (LINKE 2003A).

Die Versuchsergebnisse stimmen ebenfalls sehr gut mit den Spannen für Biogasausbeuten aus Gülle und Maissilage bei begrenzten Raumbelastungen aus kontinuierlichen mesophilen Versuchen überein. Dort werden Angaben zur Biogasausbeute aus Rindergülle von  $0,27\text{-}0,37 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bei  $B_R$  von  $2,0\text{-}4,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , aus Schweinegülle von  $0,36\text{-}0,54$  bei  $B_R$  von  $0,5\text{-}3,8 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  und aus Maissilage von  $0,30\text{-}0,81 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  bei  $B_R$  von  $1,0\text{-}4,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gemacht (AMON ET AL. 2004B). Bei der Kovergärung von Silomais in einem Modellbetrieb wurde bei  $t_m$  von 40 Tagen und  $B_R$  von ca.  $2,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ein Methanertrag von  $0,35 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  beobachtet (LEMMER & OECHSNER 2001A). Bei einem Methangehalt von 57 % entspricht dies einer Biogasausbeute von  $0,61 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$ , was wiederum den vorliegenden Versuchsergebnissen einer Mischung aus 67 % Maissilage und Rindergülle bei  $B_R$  von  $2,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  sehr nahe kommt. Auch bei Laborversuchen mit Rindergülle in kontinuierlich betriebenen liegenden Durchflussbiogasanlagen werden die hier dargestellten Ergebnisse bestätigt. In diesem Fall werden bei  $t_m$  von 25 Tagen, was bei Rindergülle etwa eine Raumbelastung von  $3,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bedeutet, Methanerträge von  $0,17 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bzw. bei 61 % Methan im Biogas Biogasausbeuten von  $0,28 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  erzielt (OECHSNER & LEMMER 2003).

Bei mesophiler Vergärung von Schweinegülle werden in der Literatur bei  $B_R$  von  $3,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  Methanausbeuten in Höhe von  $0,36 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  angegeben. Diese Versuche wurden bis  $B_R$  in Höhe von  $10 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gesteigert, was zu einem Rückgang der

Methanausbeute auf  $0,26 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  führte (HASHIMOTO 1983). Entsprechend der angegebenen Methangehalte im Biogas ergeben sich damit deutlich höhere Biogasausbeuten in Höhe von  $0,61$  bzw.  $0,40 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS.

In einer Studie über 41 österreichische NawaRo-Biogasanlagen ergaben die Mediane für  $B_R$  von  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  eine Methanausbeute von  $0,36 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS mit einem Methangehalt von  $54,8 \%$  (PUCHAS 2006). Demnach ergäbe sich als Mittelwert eine Biogasausbeute in Höhe von  $0,66 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS, was wiederum den vorliegenden Ergebnissen mit hohen NawaRo-Anteilen in der Mischung sehr nahe kommt.

Kontinuierliche Versuche mit Rinder- und Schweinegülle als alleiniges Substrat und mit Maissilage als Kosubstrat ergaben für die Güllevergärung Methanausbeuten von  $0,15$ - $0,18 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS, was bei einem Methangehalt von ca.  $61 \%$  einer Biogasausbeute von  $0,25$ - $0,30 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS entspricht (WESOŁOWSKI ET AL. 2004). Es werden keine Angaben zu  $B_R$  gemacht, die Ausbeuten entsprechen jedoch denen der hier dargestellten Versuche bei  $B_R$  von  $5,0$ - $6,0$  bei Rindergülle und  $3,5$ - $5,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bei Schweinegülle. Für die Kovergärungen mit Maissilage werden Methanausbeuten von ca.  $0,2$ - $0,3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS angegeben, bei einem Methangehalt von  $57 \%$  also Biogasausbeuten von  $0,35$ - $0,53 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  oTS (WESOŁOWSKI ET AL. 2004). Dieser Bereich wird in den vorliegenden Kovergärungen von  $33 \%$  Maissilage mit Rindergülle bei  $B_R$  von  $2,0$  bis  $6,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  abgedeckt. Bei Praxisversuchen wurden bei der Kovergärung von ca.  $64 \%$  Maissilage mit Gülle  $0,55 \text{ m}^3$  Biogas je  $\text{kg}$  oTS gebildet (GRUBER 2004). Auch hier werden keine Angaben zu  $B_R$  gemacht, die Werte gleichen aber den vorliegenden Versuchsergebnissen bei  $B_R$  von  $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

Laboruntersuchungen zur Monofermentation von Nahrungsmittelabfällen bestätigen die gewonnene Erkenntnis, dass sich die Raumbelastung im mesophilen Bereich stärker auf die Methanausbeute auswirkt als im thermophilen (ADOLPH ET AL. 2004B). Hingegen kommen die Autoren zu dem Schluss, dass der thermophile Prozess wesentlich stabiler und unempfindlicher gegenüber höheren Substratbelastungen ist, so dass erstaunlich hohe Raumbelastungen von  $5,1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  erzielt werden können. Diese Aussage widerspricht den eigenen Messungen und wird auch zahlreich in der Literatur widerlegt, in der darauf hingewiesen wird, dass thermophile Anlagen wesentlich empfindlicher auf Schwankungen des zulaufenden Substrates und der Betriebstemperatur reagieren (GRUBER 2004). Da Mikroorganismen des thermophilen Temperaturbereichs höhere Stoffumsatzraten besitzen, können sich Hemmstoffe wie flüchtige Fettsäuren schneller anreichern (HOPFNER-SIXT ET AL. 2006).

Versuche mit Rinder- und Schweinegülle im psychrophilen Temperaturbereich zwischen 10°C und 23°C wiesen für die Vergärung bei 20°C bei minimalen Raumbelastungen von 0,1 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> Methanausbeuten von ca. 0,19-0,24 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS aus (HILL ET AL. 2001). Bei einem Methangehalt von 61 % entspräche dies einer Biogasausbeute von 0,31-0,39 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>. Dies entspricht nicht den vorliegenden Versuchsergebnissen hinsichtlich  $y_{\max}$ , aber hinsichtlich  $y_B$  bei relativ geringen Raumbelastungen im Bereich von 0,75-1,4 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Auch SAFLEY & WESTERMAN (1994) berichten von Methanausbeuten zwischen 0,23 und 0,24 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS bei psychrophiler Vergärung von Rindergülle bei minimalen Raumbelastungen.



## 4.4 Anwendung stöchiometrischer und kinetischer Modelle

### 4.4.1 Temperatureinfluss

Um die Auswirkung der Temperatur auf die Biogasproduktion zu beschreiben, werden im Folgenden nur Methanausbeuten betrachtet, da bei unterschiedlichen Temperaturen die Löslichkeit des Kohlendioxids variiert. Eine Darstellung der Methan-Summenkurven aus psychro-, meso- und thermophilen Batch-Versuchen mit Maissilage<sup>46</sup> verdeutlicht, dass die Summenkurve bei höherer Temperatur in der Anfangsphase steiler verläuft (Abb. 28). Demnach bewirkt eine Temperaturerhöhung im Batch-Versuch einen schnelleren Abbau der organischen Substanz. Das Methanbildungspotential und damit die maximal mögliche Methanausbeute scheinen jedoch von der Temperatur nicht wesentlich beeinflusst zu werden. Ab etwa 25 Tagen ist kein Temperatureinfluss bei meso- und thermophilen Verfahren mehr zu beobachten. Auch eine Zusammenfassung von Literaturangaben kommt zu dem Ergebnis, dass die maximal mögliche Methanausbeute von der Temperatur unabhängig ist (SAFLEY & WESTERMAN 1990). Die sehr lange Lag-Phase von etwa 35 Tagen bei der psychrophilen Vergärung kann darin begründet liegen, dass für die Versuche Impfmateriale aus mesophilen Versuchen benutzt wurde. Es wird häufig berichtet, dass es sehr lange dauern kann, bis sich die psychrophilen Mikroorganismen in einem System etabliert haben (SAFLEY & WESTERMAN 1990). Es wird als ein Problem angesehen, dass bei wissenschaftlichen Arbeiten häufig mesophile Mikroorganismen an psychrophile Bedingungen angepasst werden, diese also eigentlich nur psychrophob seien. Rein psychrophile Mikroorganismen könnten bei erhöhten Temperaturen hingegen nicht leben (KASHYAP ET AL. 2003).

Ähnliche Methan-Summenkurven mit temperaturabhängigem Anstieg und nahezu identischem Maximum sind in allgemeiner Form (GRONAUER ET AL. 2004) sowie bei der Vergärung von Rindergülle bei 35°C und 45°C (HASHIMOTO ET AL. 1981), von Extensogras bei 34°C, 40°C und 55°C (BASERGA & EGGER 1997) und von Mangoschalen bei 28°C und 35°C (GUNASEELAN 2004) aufgezeigt. Bei der Grasvergärung fällt der Temperatureinfluss ab einer Versuchszeit von 20 bis 25 Tagen nicht mehr ins Gewicht (BASERGA & EGGER 1997). Bei Batch-Versuchen mit Schweinegülle bei 35°C und 55°C konnte ebenfalls kein Einfluss der Temperatur auf das Methanpotential, das im Durchschnitt bei 0,49 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> lag, festgestellt werden (HASHIMOTO 1983).

---

<sup>46</sup> Je zwei Versuchsvarianten mit Maissilage aus den Batch-Versuchen 8, 3 und 6 (vgl. Tab. 6) dargestellt.

Ausgehend von den je Substrat gemittelten  $k$ -Werten aller Batch-Versuchsvarianten bei 35°C und 55°C ergeben sich für den Temperaturterm  $f_T$  (vgl. Kap. 2.3, Gl. 10) Werte von 1,01 bei Maissilage, Rübensilage und Rindergülle sowie 1,03 bei Roggen-GPS.

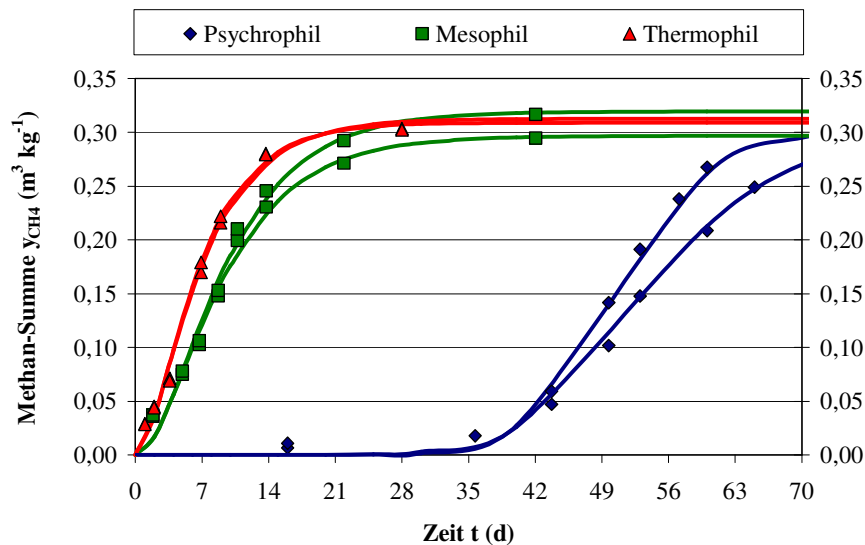


Abb. 28: Methan-Summenkurven  $y_{CH_4}$  bei psychrophiler, mesophiler und thermophiler Vergärung von Maissilage im Batch-Verfahren

Für die kontinuierliche Vergärung kann über die Abhängigkeit der Methanausbeute von der Raumbelastung eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit getroffen werden. Im Falle der Monovergärung von Maissilage und der Rindergülle-Vergärung sind die  $B_R$ -abhängigen Methanausbeuten für den Bereich bis  $B_R$  von  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  für die psychro-, meso- und thermophile Vergärung dargestellt (Abb. 29).

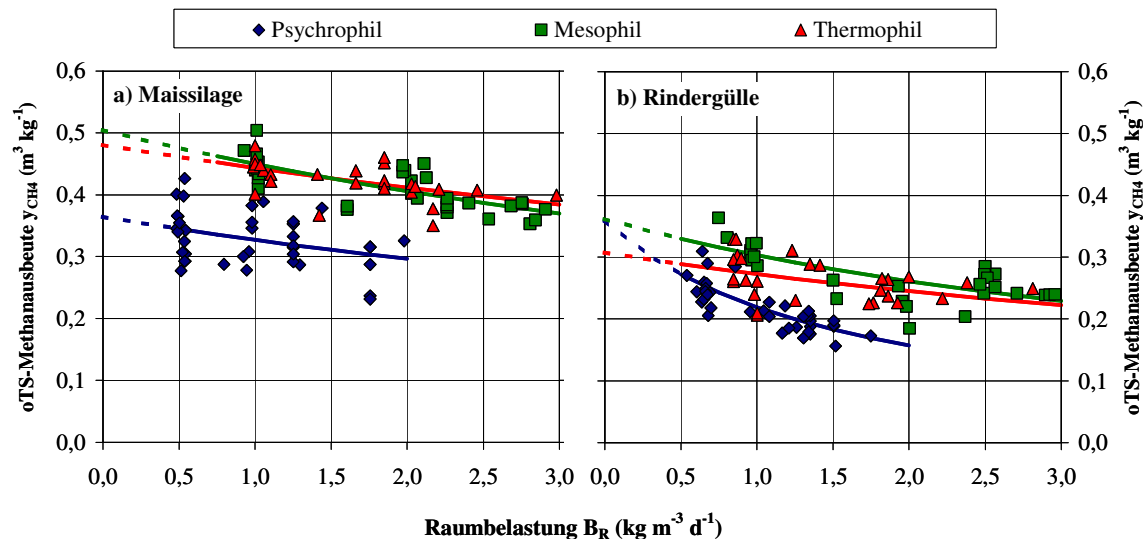


Abb. 29: oTS-Methanausbeuten  $y_{CH_4}$  in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bei psychrophiler, mesophiler und thermophiler Vergärung von a) Maissilage als Monosubstrat und b) Rindergülle

Wie schon die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den kontinuierlichen Versuchen (vgl. Kap. 4.3) zeigte, wird auch hier deutlich, dass die Kurven umso flacher verlaufen, je höher die Prozesstemperatur gewählt wird. Mit zunehmender Temperatur wird also die organische Substanz schneller abgebaut (JÄKEL 2000). Dies bedeutet jedoch nicht, dass mit höheren Temperaturen stets höhere Gasausbeuten erzielt werden können. Grundsätzlich werden zwar bei der psychrophilen Vergärung deutlich niedrigere Methanausbeuten gewonnen als bei den höheren Prozesstemperaturen. Im Falle der vorliegenden Versuche werden jedoch bei sehr geringen  $B_R$  bei der mesophilen Vergärung höhere Methanausbeuten erzielt als bei der thermophilen. Bei semi-kontinuierlicher Vergärung von Meeresalgen wird ebenfalls berichtet, dass bei mesophiler (35°C) Vergärung höhere Methanausbeuten als bei thermophiler (55°C) erzielt werden (GUNASEELAN 1997).

Eine Literaturstudie besagt, dass Methanausbeuten bei 20-25°C bei hohen mittleren Verweilzeiten denen bei höheren Temperaturen und kürzeren Verweilzeiten ähneln. Bei der psychrophilen Vergärung sei gegenüber der mesophilen etwa die doppelte Zeit notwendig, um einen annähernd gleichen Substratabbau zu erreichen. Bei ausreichend langer Verweilzeit seien für den Temperaturbereich zwischen 10°C und 50°C aus einem Substrat unabhängig von der Temperatur stets gleiche Biogasausbeuten zu erhalten, auch wenn die Substratabbaurate wesentlich beeinflusst wird (SAFLEY & WESTERMAN 1990). Daher kann bei gleicher Fermenterbelastung der Anteil der nicht abgebauten organischen Substanz durch thermophile Vergärungstemperaturen von über 50°C weiter reduziert werden (WIEBKING 2000).

Im thermophilen Bereich wird auch bei hohen Raumbelastungen eine noch fast maximale Methanausbeute erlangt. Thermophile Anlagen reagieren jedoch empfindlicher auf Schwankungen der Zulaufzusammensetzung, Zulaufmenge und Betriebstemperatur (GREPMEIER ET AL. 2000B). Sie reagieren bereits empfindlich auf Temperaturschwankungen von  $\pm 1^\circ\text{C}$ , während mesophile Anlagen auch Schwankungen von  $\pm 3^\circ\text{C}$  tolerieren (GRONAUER ET AL. 2004). Daher wird bei der thermophilen Vergärung aufgrund des schnelleren Abbaus und damit Anstiegs des Gehalts an organischen Säuren die maximale Raumbelastung in der Regel deutlich geringer ausfallen als bei der mesophilen Vergärung. Dies kann wiederum zur Folge haben, dass trotz geringerer Methanausbeuten bei der mesophilen Vergärung die Methanrate  $r_{\text{CH}_4}$  als Produkt aus  $y_{\text{CH}_4}$  und  $B_R$  höhere Werte erreichen kann. Demnach steht bei thermophiler Prozessführung dem Vorteil der höheren Methanausbeute der Nachteil einer schlechteren Prozessstabilität

und einer höheren Verweilzeit gegenüber (SCHATTNER & GRONAUER 2000). Aus den Kurvenanpassungen an die Methanausbeuten bei den meso- und thermophilen Monovergärungen der NawaRos lassen sich die jeweiligen Methanraten ableiten (Abb. 30). Besonders bei der Monovergärung von Rübensilage fällt auf, dass bei der mesophilen Vergärung mit  $r_{\text{CH}_4}$  von  $2,0 \text{ d}^{-1}$  aufgrund der höheren möglichen Raumbelastung deutlich höhere Methanraten erzielt werden können als bei der thermophilen mit maximal  $1,2 \text{ d}^{-1}$ . Auch nach SCHERER ET AL. (2003) ist bei der Vergärung von Rübensilage der mesophile Temperaturbereich dem thermophilen vorzuziehen.

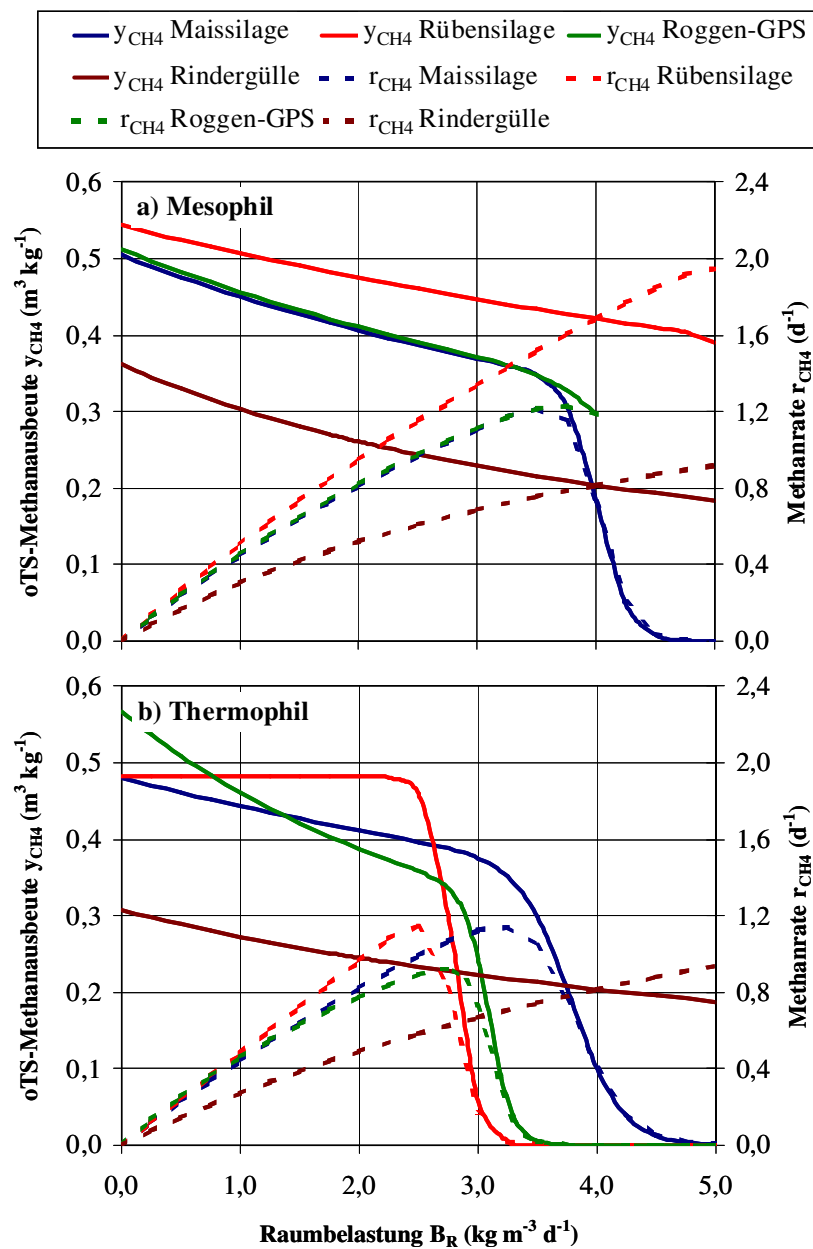


Abb. 30: Kurvenanpassungen der oTS-Methanausbeuten  $y_{\text{CH}_4}$  und Methanraten  $r_{\text{CH}_4}$  in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  aus Mais-, Rübensilage und Roggensilage als Monosubstrat und Rindergülle bei a) mesophiler und b) thermophiler Vergärung

Bei der kontinuierlichen Vergärung kann man nach LINKE & VOLLMER (zitiert nach LINKE ET AL. 2003) für den Temperaturbereich zwischen 25°C und 40°C für Rinder- und Schweinegülle mit einem Temperaturterm  $f_T$  von 1,06 bzw. 1,13 rechnen. Im Rahmen dieser Arbeit kann nur ein Vergleich für den meso- und thermophilen Temperaturbereich für die Versuchsvarianten mit Maissilage und Roggen-GPS auf Basis von Rindergülle sowie reiner Rindergülle angestellt werden, da für die anderen Varianten keine  $k$ -Werte vorliegen. Die ermittelten Werte für  $f_T$  schwanken dabei zwischen 0,98 bei der Monovergärung von Roggen-GPS und 1,09 bei der Vergärung von 33 % Maissilage mit 67 % Rindergülle. Damit liegen die Werte im Bereich der von LINKE & VOLLMER genannten Größenordnung für die Rindergülle-Vergärung.

Die Messungen bestätigen die Aussagen aus der Literatur über den Einfluss der Temperatur auf die Biogasproduktion (ANGELIDAKI ET AL. 2003). Demzufolge bewirkt eine höhere Temperatur eine schnellere Abbaurate und eine Veränderung der physikalischen Parameter wie die Viskosität des Reaktorablaufes. Veränderungen in der Temperatur verursachen Prozessstörungen, so dass eine gewisse Adaptionszeit der Mikroorganismen notwendig wird. Außerdem kann der Literatur entnommen werden, dass mit höheren Temperaturen auch eine geringere Prozessstabilität einher geht, obwohl dies in der Praxis nicht nachgewiesen werden konnte (ANGELIDAKI ET AL. 2003).

#### 4.4.2 Vergleich theoretischer und realer Gasausbeuten

Wie bereits beschrieben, hängt die Höhe der in der Praxis und in Laborversuchen erzielbaren Biogasausbeute nicht nur von äußeren Bedingungen, sondern auch von der Normierung und der Bezugsgröße ab (vgl. Kap. 2.2.2). Bei den vorliegenden Versuchen wurden Umgebungstemperaturen zwischen 15°C und 31°C und Luftdrücke zwischen 978 und 1.042 mbar beobachtet. Wird keine Korrektur auf Normvolumen (vgl. Gl. 21) durchgeführt, so liegen die gemessenen Werte bei 104-121 % gegenüber den hier normierten Werten. Auch in der KTBL-Schrift zu Gasausbeuten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird darauf hingewiesen, dass die Änderung des Volumens in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bis zu 20 % betragen kann (ANONYMUS 2005).

Wählt man als Bezugsgröße die organische Masse des Substrates, so stellt sich die Frage nach der Ermittlung dieser Größe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde wie allgemein üblich (vgl. Tab. 4) der oTS-Gehalt gewählt und dieser durch Trocknung bei 105°C bestimmt. Da bei dieser Temperatur flüchtige organische Substanzen wie Alkohole und flüchtige Fettsäuren entweichen, fällt der Gehalt an gesamter organischer Substanz besonders bei Silagen etwas höher aus. In der Literatur wird dies in der Regel nicht berücksichtigt, da der flüchtige Anteil der oS schwer zu erfassen ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass nicht der gesamte Teil der analytisch bestimmbaren Alkohole und Säuren bei der Trocknung vollständig entweicht. Andererseits wird es auch flüchtige Substanzen geben, die bei der chemischen Analyse der Substrate nicht ermittelt werden. Je nach prozentualem Anteil der flüchtigen Substanzen (fS) bezogen auf den nichtflüchtigen oTS-Gehalt  $p_{fS}$ , fällt die auf oS bezogene Gasausbeute  $y_{oS}$  mehr oder weniger niedriger aus als die oTS-Biogasausbeute (Gl. 49).

$$y_{oS} = \frac{y_{oTS}}{1 + p_{fS}} \quad \text{Gl. 49}$$

$y_{oS}$ :	Biogasausbeute je kg organische Substanz [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$y_{oTS}$ :	Biogasausbeute je kg organische Trockensubstanz [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$p_{fS}$ :	Anteil flüchtiger Substanzen bezogen auf Gehalt an oTS [%]

Für die Berechnung von  $p_{fS}$  bei der Vergärung der NawaRos werden im Folgenden der Anteil an organischen Säuren bei Ermittlung über GC-Analyse und der Gehalt der dabei nicht erfassten Milchsäure MS in vollem Umfang berücksichtigt (Tab. 21). Dies kann nur einer Annäherung entsprechen, da der Anteil der tatsächlich verflüchtigten Säuren und der Gehalt an Alkoholen nicht bekannt sind. Im Mittel würde die Biogasausbeute

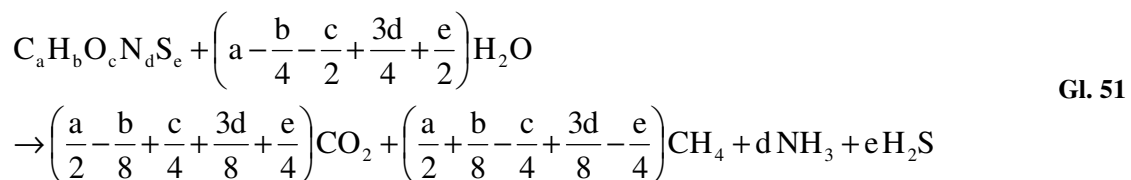
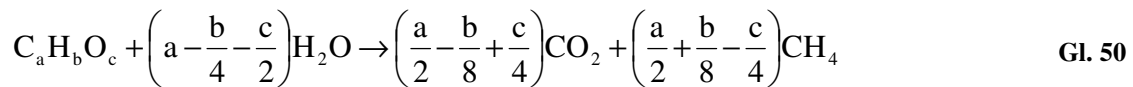
bei der Monovergärung von Rübensilage nur 85,5 % von der oTS-Biogasausbeute betragen, wenn man als Bezugsgröße nicht die oTS, sondern die gesamte organische Substanz berücksichtigt. Bei der Monovergärung von Roggen-GPS und Maissilage betragen die oS-Biogasausbeuten im Durchschnitt etwa 90,8 % bzw. 91,4 % von der oTS-Biogasausbeute. Aufgrund der schwankenden Angaben zum Gehalt an organischen Säuren können aber auch  $y_{oS}:y_{oTS}$ -Quotienten von 78,7 % bzw. 96,8 % möglich sein.

**Tab. 21: Gemittelte Gehalte an organischer Trockensubstanz (oTS), Milchsäure (MS) und sonstigen flüchtigen organischen Säuren (org. Sr.) zur Berechnung des Anteils der flüchtigen Substanzen  $p_{fS}$  bezogen auf den Gehalt an oTS und des Quotienten  $y_{oS}:y_{oTS}$**

Substrat	n	oTS [% FM]	MS [g kg <sup>-1</sup> ]	org. Sr. [g kg <sup>-1</sup> ]	$p_{fS}$ [%]	Min	MW	Max
						$y_{oS}:y_{oTS}$ [%]	$y_{oS}:y_{oTS}$ [%]	$y_{oS}:y_{oTS}$ [%]
Maissilage	9	28,7	22,1	5,2	9,5	89,3	91,4	93,9
Rübensilage	18	11,4	10,6	9,2	17,3	78,7	85,5	92,9
Roggen-GPS	9	18,2	7,1	10,6	10,4	84,3	90,8	96,8

n: Anzahl Analysen, Min: Minimum, MW: Mittelwert, Max: Maximum

Neben der praktischen Bestimmung im Batch-Gärtest existieren zur Ermittlung der Biogaspotentiale auch unterschiedliche rechnerische Annäherungsverfahren. So lassen sich die theoretisch zu erwartenden Biogas- und Methanausbeuten zum Beispiel über die Stöchiometrie des anaeroben Abbaus von Biomasse annähernd mit Hilfe der vereinfachten Buswell-Formel (Gl. 50) bzw. mit der Erweiterung für N- und S-haltige Substanzen (Gl. 51) berechnen (REINHOLD 2006). Die Anteile an produziertem Methan und Kohlendioxid geben dabei Auskunft über die Biogaszusammensetzung und das Molvolumen des Biogases (Molanteile CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> multipliziert mit dem Molvolumen idealer Gase). Dividiert man das Molvolumen des Biogases mit dem Molgewicht des Ausgangssubstrates, so erhält man die mögliche Biogasausbeute.



a-e: stöchiometrische Parameter

Geht man vereinfachend von schematischen Summenformeln für Kohlenhydrate, Fette und Proteine aus, so lassen sich über die Buswell-Formel jeweils mögliche Biogasausbeuten, Methangehalte im Biogas und Methanausbeuten ableiten. Diese können je nach zugrunde gelegter Summenformel leicht differieren (Tab. 22, Quellenangaben). Über diese Leistungsparameter lassen sich wiederum theoretische Biogas- und Methanausbeuten aus NawaRos berechnen, wenn deren Zusammensetzung an Inhaltsstoffen bekannt ist. Für die hier untersuchten NawaRos werden die über den gesamten Versuchszeitraum gemittelten Analyseergebnisse für XP, XL und XF (s. Tab. 23) zugrunde gelegt. Dabei ergibt sich der Gehalt an N-freien Extraktstoffen (NfE) als Differenz aus der Summe von XP, XL, XF und Asche zu 100 %. Die Berechnung der Gasausbeuten erfolgt unter der Annahme, dass die Rohfaser und NfE ähnlich hohe Biogasausbeuten produzieren wie Kohlenhydrate allgemein (Tab. 22, Eigene Berechnungen).

**Tab. 22: Biogasausbeute, Methangehalt und Methanausbeute von Inhaltsstoffen und NawaRos nach stöchiometrischen Berechnungen (Quellenangaben und eigene Berechnungen)**

Leistungsparameter / Quelle	Quellenangaben			Eigene Berechnungen		
	Kohlenhydrate	Fette	Proteine	Maissilage	Rübensilage	Roggen-GPS]
<b>Biogasausbeute [m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS]</b>						
BADGER ET AL. 1979	0,886	1,535	0,587	0,87	0,86	0,88
BASERGA 1998	0,790	1,250	0,700	0,79	0,78	0,80
LINKE ET AL. 2003	0,746	1,390	0,790	0,77	0,75	0,78
<b>Methangehalt [Vol.-%]</b>						
BADGER ET AL. 1979	50	70	84	54,1	53,9	55,1
BASERGA 1998	50	68	71	52,7	52,4	53,4
LINKE ET AL. 2003	50	72	60	51,7	51,2	52,2
<b>Methanausbeute [m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS]</b>						
Nach BADGER ET AL. 1979	0,443	1,075	0,493	0,47	0,46	0,48
Nach BASERGA 1998	0,395	0,850	0,497	0,42	0,41	0,43
Nach LINKE ET AL. 2003	0,373	1,001	0,474	0,40	0,39	0,41

Entsprechend der jeweiligen Massenanteile der Inhaltsstoffe in den NawaRos ergeben sich theoretische Biogasausbeuten für Maissilage von 0,77-0,87 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>, für Rübensilage von 0,75-0,86 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> und für Roggen-GPS von 0,78-0,88 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS. Diese theoretischen Werte entsprechen etwa den vorliegenden Ergebnissen aus den Batch-Versuchen. Dementsprechend liegen sie aber unterhalb der über die Kurvenanpassungen bei den kontinuierlichen Versuchen ermittelten maximalen Biogasausbeuten. Für Biomasse hat sich jedoch als Annäherung eine generelle Strukturformel von C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>O<sub>26</sub> etabliert, bei der sich eine mögliche Biogasausbeute von 0,91 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS ergibt (LINKE ET AL. 2003, REINHOLD 2006). Dieser Wert entspricht wiederum weitgehend den in den kontinuierlichen Versuchen ermittelten maximalen Biogasausbeuten aus den NawaRos.



Die theoretischen Methangehalte im Biogas entsprechen mit 51,7-54,1 % für Maissilage, 51,2-53,9 % für Rübensilage und 52,2-55,1 % weitgehend den Versuchsergebnissen zur meso- und thermophilen Monovergärung mit 50,4-56,5 %, 51,2-56,7 % bzw. 51,1-58,6 % (vgl. Tab. 16).

Nach CZEPUCK ET AL. (2006) führt die Berechnung der Methanerträge nach der Formel von Buswell allerdings in der Regel zu einem Überschätzen der tatsächlich realisierbaren Methanerträge, da in diesem Berechnungsmodell von einem vollständigen Abbau der Substrate ausgegangen wird. Auch stöchiometrisch berechnete Gasausbeuten aus Gülle zeigten in der Literatur deutlich höhere Biogas- und Methanausbeuten im Vergleich zu Ergebnissen aus Batch-Versuchen (MOLLER ET AL. 2004).

Eine erweiterte Herangehensweise stellt daher die Berechnung über Inhaltsstoffe und Verdaulichkeit der Rohstoffe dar. Unter der Annahme, dass bei der Biomethanisierung Analogien zu den Verdauungsvorgängen bei Wiederkäuern bestehen, sollen die Umsetzbare Energie und die Verdaulichkeit aus Futterwerttabellen für Wiederkäuer den Kenngrößen Gasbildungspotential und Abbaurate entsprechen (KRIEG 2000). Demnach ließen sich die Biogasausbeute (Gl. 52) und der Methangehalt (Gl. 53) über die stöchiometrischen Parameter, Inhaltsstoffe und deren Verdauungsquotienten VQ für Wiederkäuer berechnen.

$$y_{\max} = (0,7 \cdot XP \cdot VQ_{XP} + 1,25 \cdot XL \cdot VQ_{XL} + 0,79 \cdot XF \cdot VQ_{XF} + 0,79 \cdot NfE \cdot VQ_{NfE}) \cdot \frac{1}{oTS} \quad \text{Gl. 52}$$

$$C_{CH_4} = (0,71 \cdot XP \cdot VQ_{XP} + 0,66 \cdot XL \cdot VQ_{XL} + 0,5 \cdot XF \cdot VQ_{XF} + 0,5 \cdot NfE \cdot VQ_{NfE}) \cdot \frac{1}{oTS} \quad \text{Gl. 53}$$

$y_{\max}$ :	maximal mögliche oTS-Biogasausbeute [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
$C_{CH_4}$ :	Methangehalt [Vol.-%]
XP:	Rohprotein [% in TS]
XL:	Rohfett [% in TS]
XF:	Rohfaser [% in TS]
NfE:	Stickstofffreie Extraktstoffe [% in TS]
VQ:	Verdauungsquotient [%]
oTS:	oTS-Gehalt [% in TS]

Die relativ einfache und schnelle Schätzmethode soll eine Prognose bei einer Unsicherheit von etwa 10 % darstellen (KRIEG 2000). Für einzelne Kulturen wie z.B. Silomais und auch andere NawaRos scheinen die so prognostizierten Energieerträge jedoch unterhalb der in der Praxis erzielten Gasausbeute zu liegen (GRUBER ET AL. 2004,

MATTHIAS 2000). Auch die hier vorliegenden Ergebnisse können die Übertragbarkeit der Verdaulichkeit von Futtermitteln bei Wiederkäuern auf die Abbaubarkeit bei der Biomethanisierung nicht bestätigen. Die eigenen Berechnungen mit den gemittelten Analysen zu den Inhaltsstoffen der NawaRos liegen deutlich unterhalb der Versuchsergebnisse (Tab. 23). Für die eingesetzten NawaRos sind die Verdauungsquotienten der Stoffgruppen nicht einzeln bekannt. Angaben zum Verdauungsquotienten der organischen Substanz  $VQ_{oS}$  können jedoch Futterwerttabellen für Wiederkäuer entnommen werden (KIRCHGEßNER 1997). Daher wird für die Berechnung jede Stoffkomponente mit dem jeweiligen stöchiometrischen Faktor multipliziert, aufsummiert und anschließend um  $VQ_{oS}$  korrigiert.

GRUBER ET AL. (2004) stellen die Berechnung über Rohnährstoffe und Verdauungsquotienten anhand von Grassilage sowie den hier untersuchten NawaRos vor. Demzufolge lässt sich mit Rübensilage die höchste Biogasausbeute mit  $0,64 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  und mit Grassilage die geringste mit  $0,56 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  gewinnen. Mittlere Biogasausbeuten erzielen Mais- und Roggensilage. Diese Reihenfolge spiegelt sich auch in den hier gemessenen Ergebnissen mesophiler Monovergärung der NawaRos wider.

**Tab. 23: Berechnete Biogas- und Methanpotentiale ausgewählter NawaRos auf Basis der Inhaltsstoffe Rohprotein XP, Rohfett XL, Rohfaser XF, Stickstofffreie Extraktstoffe NfE, dem oTS-Gehalt und den jeweiligen Verdauungsquotienten VQ (eigene Berechnung nach KRIEG 2000)**

Substrat / Quelle	XP [%]	$VQ_{XP}$ [%]	XL [%]	$VQ_{XL}$ [%]	XF [%]	$VQ_{XF}$ [%]	NfE [%]	$VQ_{NfE}$ [%]	oTS [%]	$VQ_{oS}$ [%]	$y_{\max}$ [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]	$\text{CH}_4$ [%]	$y_{\text{CH}_4}$ [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
<b>Grassilage</b>													
GRUBER ET AL. 2004	13,2	65,1	3,7	67,5	29,3	74,3	43,6	70,1	89,8		0,56	54,0	0,30
<b>Maissilage</b>													
<b>Eigene Erhebungen</b>	<b>9,8</b>		<b>2,7</b>		<b>24,6</b>		<b>57,3</b>		<b>94,4</b>	<b>73<sup>1)</sup></b>	<b>0,58</b>	<b>49,7</b>	<b>0,29</b>
GRUBER ET AL. 2004										95,6	0,62	52,1	0,32
KRIEG 2000	7,5	45	3,0	70	21,0	69	61,0	80	92,5	75*	0,60	35,4*	
OECHSNER & LEMMER 2003	6,2		3,1*		18,8		68,6		96,7	73 <sup>1)</sup>	0,58*	50,2*	0,29*
SCHATTAUER & WEILAND 2004B	9,2	57	4,2	82	18,5	63	62,8	78	94,7	70*	0,56	55,2*	0,31
SPECKMAIER ET AL. 2005	8,6		2,4		17,7		67,2		95,8	75*	0,59	52,0	0,31
<b>Futterrüben</b>													
<b>Eigene Erhebungen</b>	<b>10,1</b>		<b>0,5</b>		<b>7,7</b>		<b>72,9</b>		<b>91,2</b>	<b>89<sup>1)</sup></b>	<b>0,70</b>	<b>47,8</b>	<b>0,33</b>
GRUBER ET AL. 2004										91,1	0,64	51,0	0,33
KRIEG 2000											0,68		
OECHSNER & LEMMER 2003	6,2		0,3*		5,4		83,4		95,3	89 <sup>1)</sup>	0,70*	49,0*	0,34*
<b>Roggensilage</b>													
<b>Eigene Erhebungen</b>	<b>10,7</b>		<b>3,7</b>		<b>33,2</b>		<b>39,3</b>		<b>86,8</b>	<b>72<sup>1)</sup></b>	<b>0,57</b>	<b>46,3</b>	<b>0,27</b>
GRUBER ET AL. 2004										88,1	0,60	52,5	0,32

\* Eigene Berechnung; <sup>1)</sup> Angaben aus Futterwerttabellen (KIRCHGEßNER 1997)

Literaturangaben zu den über verdauliche Inhaltsstoffe berechneten Biogaserträgen aus Mais- und Roggensilage schwanken zwischen 0,56 und 0,62 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS. Für Futterrüben lassen sich höhere Biogasausbeuten zwischen 0,64 und 0,70 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS finden. Damit liegen die eigenen Berechnungen jeweils im Rahmen der Literaturangaben, jedoch unterhalb der experimentell gemessenen Werte. Auch nach OECHSNER & LEMMER (2003) fallen die nach Stoffgruppen berechneten Methanausbeuten von 0,29 bzw. 0,34 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> für Maissilage und Futterrüben niedriger aus als die tatsächlich gemessenen in Höhe von jeweils 0,40 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>.

Eine aktuellere Schätzgleichung zur Kalkulation des Methanenergiewertes von Energiemais geht auf Grundlage von 95 Datensätzen von einem multiplen Regressionsmodell aus (AMON ET AL. 2006A). Der so berechnete spezifische Methanertrag verschiedener Maissilagen (Gl. 54) liegt mit 0,36 bis 0,40 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> oTS bereits deutlich höher und daher näher an den in der Literatur genannten Messwerten.

$$y_{\text{CH}_4} = 15,27 \cdot \text{XP} + 28,38 \cdot \text{XL} + 4,54 \cdot \text{XF} + 1,12 \cdot \text{NfE} \quad \text{Gl. 54}$$

Grundsätzlich lassen sich Biogasausbeuten von NawaRos näherungsweise über unterschiedliche Rechenmodelle anhand ihrer chemischen Zusammensetzung bestimmen. Dabei führen stöchiometrische Berechnungen ausschließlich über Inhaltsstoffe zu besseren Übereinstimmungen mit den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Versuchsergebnissen als Rechenmodelle über Rohnährstoffe und deren Verdauungsquotienten gemäß Futterwerttabellen.

#### 4.4.3 Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der Fermenterbelastung

Ausgehend von der stöchiometrischen Betrachtung zum Abbau von Biomasse zu Biogas (vgl. Gl. 52) ist in der Literatur bereits eine Massen- und Trockensubstanzbilanz für landwirtschaftliche Biogasanlagen zu finden (REINHOLD 2006). Mit Hilfe von Richtwerten für die Biogasausbeute aus NawaRos lassen sich der Masseabbau sowie der zu erwartende oTS-Gehalt des Ablaufes in Biogasanlagen berechnen. Im Folgenden soll diese Betrachtung weitergeführt werden, indem für die Biogasausbeute keine allgemeine Richtgröße, sondern der von  $B_R$  abhängige Wert der dargestellten kontinuierlichen Versuche zugrunde gelegt wird.

REINHOLD (2006) geht ebenfalls von einer allgemeinen Strukturformel für Biomasse von  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_{26}$  mit einem Molgewicht von 932 g Mol<sup>-1</sup> aus. Für die vollständige

Umwandlung von einem Mol Biomasse zu Biogas werden für ein stöchiometrisches Gleichgewicht 10 Mol Wasser mit einer Masse von 180 g benötigt. Die Masse des gebildeten Biogases entsteht also zu 83,8 % aus organischer Biomasse und zu 16,2 % aus Wasser. Der Anteil des Gases, der aus der Biomasse bzw. organischen Trockensubstanz produziert worden ist, sei im Folgenden  $p_{\text{oTS}}$  mit einem konstanten Wert von 0,838.

Die oTS-Ablaufkonzentration im physikalischen Gleichgewicht berechnet sich über den Anteil der bei der Biogasproduktion im Ablauf verbleibenden Zugabe-oTS bezogen auf die im Ablauf verbleibende Zugabe-Frischmasse (Gl. 55).

$$\text{Ablaufkonzentration} = \frac{\text{Zugabemenge oTS}[\text{kg}] - \text{Gasgewicht}[\text{kg}] \cdot \text{Anteil Gas aus oTS}}{\text{Zugabemenge FM}[\text{kg}] - \text{Gasgewicht}[\text{kg}]} \quad \text{Gl. 55}$$

Gemäß der Beziehungen zwischen Raumbelastung  $B_R$ , oTS-Zulaufkonzentration  $c_0$ , Reaktorvolumen  $V_R$ , Biogasausbeute  $y_B$  und Dichte des Biogases  $\rho_g$  (vgl. Abb. 9) lassen sich der gezeigte Zusammenhang mathematisch ausdrücken (Gl. 56) und die oTS-Ablaufkonzentration  $c_A$  berechnen (Gl. 57).

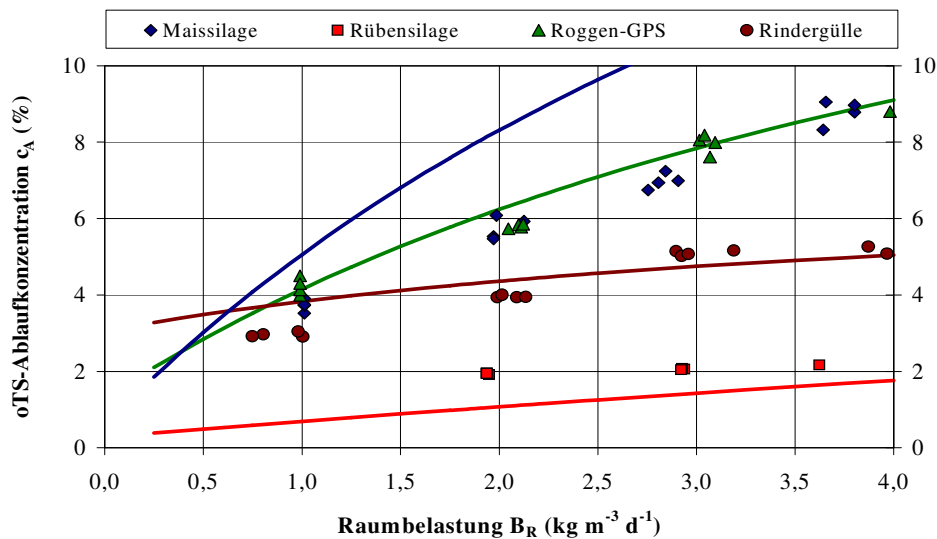
$$c_A = \frac{\frac{B_R}{c_0} \cdot V_R \cdot c_0 - y_B \cdot B_R \cdot V_R \cdot \rho_g \cdot p_{\text{oTS}}}{\frac{B_R}{c_0} \cdot V_R - y_B \cdot B_R \cdot V_R \cdot \rho_g} \quad \text{Gl. 56}$$

$$c_A = \frac{1 - y_B \cdot \rho_g \cdot p_{\text{oTS}}}{\frac{1}{c_0} - y_B \cdot \rho_g} \quad \text{Gl. 57}$$

Setzt man nun wiederum für  $y_B$  die  $B_R$ -abhängige Funktionsgleichung nach Gl. 43 ein, so lässt sich für jede Raumbelastung bei gegebenen Prozessparametern die entsprechende Ablaufkonzentration kalkulieren. Die so berechneten  $c_A$ -Gehalte sind als Kurven für die mesophile NawaRo-Monovergärung und Vergärung von Rindergülle dargestellt (Abb. 31). Dabei kann jeder Kurve entnommen werden, welche Ablaufkonzentration sich einstellen würde, wenn sich der Reaktor bei der jeweiligen Raumbelastung im Gleichgewicht befände. Ein Vergleich mit den ebenfalls dargestellten  $c_A$ -Versuchsergebnissen<sup>47</sup> bestätigt eine gute Übereinstimmung bei der Vergärung von Roggen-GPS und Rübensilage als Mono- und Kosubstrat (Abb. A 24) sowie der Rindergülle-Vergärung. Ausschließlich im Falle der Monovergärung von Maissilage weichen die berechneten Werte deutlich von den Versuchsergebnissen ab. Die gemessenen Werte

<sup>47</sup> Jeweils letzte  $c_A$ -Werte einer  $B_R$ -Stufe gemäß Markierung in Abb. A 14 bis Abb. A 19 dargestellt.

fallen bei jeder Raumbelastung deutlich niedriger aus als die berechneten. Eine Ursache hierfür kann die hohe oTS-Konzentration der Maissilage sein. Dies verlängert die mittleren Verweilzeiten, so dass ein physikalisches Gleichgewicht erst deutlich später erzielt wird. Bei den vorliegenden Versuchen kann es möglich sein, dass sich die jeweiligen Ablaufkonzentrationen bei der entsprechenden Raumbelastung noch nicht eingestellt haben.



**Abb. 31: oTS-Ablaufkonzentration  $c_A$  bei mesophiler Vergärung von NawaRos als Monosubstrat und Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$**

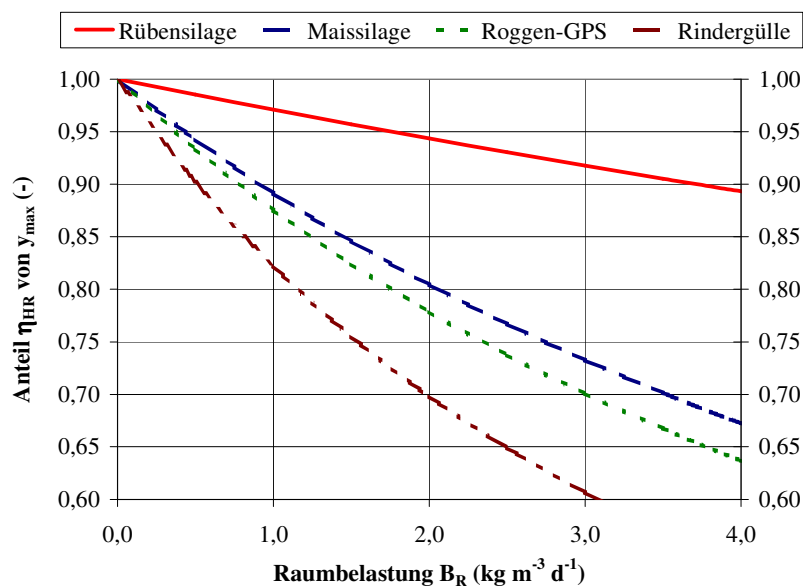
Die Ablaufkonzentration hängt demnach von  $y_B$  bei gegebener Raumbelastung, der Dichte des Biogases und dem Faktor  $p_{oTS}$  ab und lässt sich recht gut berechnen (Gl. 57). Von stöchiometrischen Betrachtungen ausgehend, kann für die Vergärung von Biomasse ein konstanter Wert für  $p_{oTS}$  in Höhe von 0,838 veranschlagt werden. Wie die Biogausbeute hängt also auch die Ablaufkonzentration von dem Substratinput, der Fermenterbelastung, der Prozesstemperatur und weiteren Einflussgrößen ab.

#### 4.4.4 Anteilige Gasausbeuten in zwei Reaktoren

In der Praxis wird häufig das Gärrestlager gasdicht abgeschlossen, um das im Gärrest enthaltene Biogaspotential ebenfalls zu nutzen. Mit steigender Raumbelastung im Hauptfermenter und abnehmender Substratabbaugeschwindigkeit nimmt das Gärrestpotential zu bzw. werden in dem Hauptreaktor geringere Anteile der maximal möglichen Biogasausbeute erzielt. Der Anteil der im Hauptreaktor erzielbaren Biogasausbeute bezogen auf  $y_{\max}$  sei  $\eta_{\text{HR}}$  und lässt sich berechnen (Gl. 58).

$$\eta_{\text{HR}} = \frac{y_{\text{B}}}{y_{\max}} = \frac{\bar{k} \cdot c_0}{\bar{k} \cdot c_0 + y_{\max} \cdot B_{\text{R}}} \quad \text{Gl. 58}$$

Der von  $B_{\text{R}}$  abhängige Anteil  $\eta_{\text{HR}}$  fällt mit steigender Raumbelastung unterschiedlich stark ab, wie die Kurvenverläufe für die mesophile Monovergärung von Mais-, Rüben- und Roggensilage sowie Rindergülle beispielhaft zeigen (Abb. 32).



**Abb. 32:** Von der maximal möglichen Biogasausbeute im Hauptreaktor erzielbarer Anteil  $\eta_{\text{HR}}$  in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_{\text{R}}$  bei mesophiler Monovergärung von NawaRos und Rindergülle

Es ist ersichtlich, dass  $\eta_{\text{HR}}$  umso größer ausfällt, je höher  $\bar{k}$  und  $c_0$  bzw. geringer  $y_{\max}$  sind (Gl. 58). Die Kombination dieser Parameter bewirkt, dass bei der Monovergärung von Rübensilage auch bei  $B_{\text{R}}$  von etwa  $3,0 \text{ kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  im Falle einer ungehemmten Biogasproduktion noch über 90 % im Hauptgärreaktor produziert werden. Im Falle der mesophilen Vergärung von Rindergülle hingegen werden bei  $B_{\text{R}}$  von  $3,0 \text{ kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  nur 60 % des Maximums im ersten Reaktor erzielt. Hier kann die gasdichte Abdeckung des Gärrestlagers durchaus sinnvoll sein. Zu berücksichtigen bleibt aber, dass  $y_{\max}$  bei Gülle

zum Beispiel deutlich niedriger ausfällt als bei den NawaRos, so dass das Gärrestpotential auch geringer sein kann.

Im Falle einer Vergärung des Substrates in einem Haupt- und einem Nachgärreaktor, lässt sich die auf beide Reaktoren bezogene Raumbelastung  $B_{Rges}$  in Abhängigkeit von der Zugabemenge und der jeweiligen Volumina des Hauptreaktors  $V_{HR}$  und des Nachgärreaktors  $V_{NR}$  berechnen (Gl. 59).

$$B_{Rges} = \frac{m_0 \cdot c_0}{V_{HR} + V_{NR}} \quad \text{Gl. 59}$$

Analog zu Gl. 58 lässt sich der Anteil des Biogases  $\eta_{ges}$  berechnen, der insgesamt aus beiden Reaktoren von  $y_{max}$  erzielt werden kann (Gl. 60).

$$\eta_{ges} = \frac{\bar{k} \cdot c_0}{\bar{k} \cdot c_0 + y_{max} \cdot B_{Rges}} \quad \text{Gl. 60}$$

Ein Umstellen der Gleichungen nach  $V_{HR}$  bzw.  $(V_{HR} + V_{NR})$  führt zu Gl. 61 und Gl. 62.

$$V_{HR} = y_{max} \frac{m_0 \cdot \eta_{HR}}{\bar{k} \cdot (1 - \eta_{HR})} \quad \text{Gl. 61}$$

$$V_{HR} + V_{NR} = y_{max} \frac{m_0 \cdot \eta_{ges}}{\bar{k} \cdot (1 - \eta_{ges})} \quad \text{Gl. 62}$$

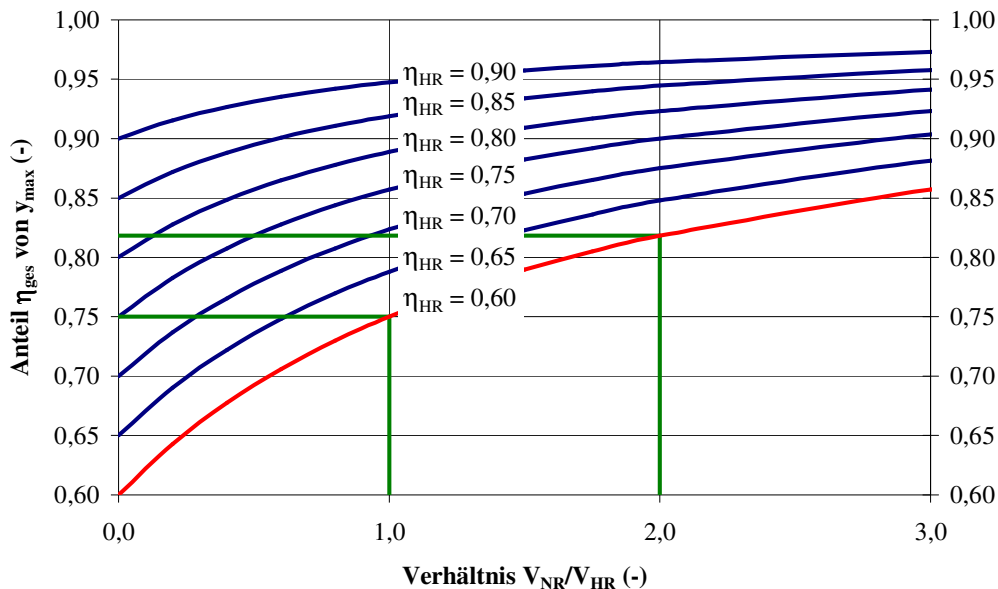
Bei in Abhängigkeit des eingesetzten Substrates und der gewählten Raumbelastung des Hauptreaktors gegebenem Anteil  $\eta_{HR}$  lässt sich der Quotient  $V_{NR}/V_{HR}$  berechnen, der notwendig ist, um den gewünschten Anteil  $\eta_{ges}$  zu erzielen (Gl. 63).

$$\frac{V_{NR}}{V_{HR}} = \frac{\eta_{ges} \cdot (1 - \eta_{HR})}{\eta_{HR} \cdot (1 - \eta_{ges})} - 1 \quad \text{Gl. 63}$$

Ebenso lässt sich in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Haupt- und Nachgärreaktor der in beiden Reaktoren erzielbare Anteil  $\eta_{ges}$  berechnen, wenn bekannt ist, welcher Anteil  $\eta_{HR}$  im Hauptreaktor erzielt worden ist (Gl. 64).

$$\eta_{ges} = \frac{\eta_{HR} \cdot \left( \frac{V_{NR}}{V_{HR}} + 1 \right)}{\eta_{HR} \cdot \frac{V_{NR}}{V_{HR}} + 1} \quad \text{Gl. 64}$$

Für verschiedene  $\eta_{HR}$  von 0,6 bis 0,9 (vgl. Abb. 32) lassen sich die in Abhängigkeit des Verhältnisses von Nachgär- zu Hauptreaktor erzielbaren Anteile  $\eta_{ges}$  darstellen (Abb. 33). Im Falle der Vergärung von Rindergülle werden wie oben gezeigt bei  $B_R$  von  $3,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  im Hauptreaktor 60 % des Maximums erzielt. Dieser Anteil erhöht sich um 25 % auf einen Anteil  $\eta_{ges}$  von 75 % des Maximums, wenn der Reaktorablauf des ersten Fermenters in einem gleich großen Nachgärreaktor weiter vergoren wird (Abb. 33). Ist der zweite Reaktor doppelt so groß, so beträgt  $\eta_{ges}$  etwa 82 % und die insgesamt erzielbare Biogasausbeute steigt um 37 %. Im Gegensatz dazu werden bei der Monovergärung von Rübensilage bei  $B_R$  von  $3,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  im ersten Reaktor 92 % und in zwei Reaktoren insgesamt 96 % vom Maximum erreicht, wenn beide Reaktoren die gleiche Größe aufweisen. Demnach wird die insgesamt erzielbare Biogasausbeute nur um etwa 4 % gesteigert, wenn ein zweiter Reaktor eingesetzt wird.



**Abb. 33: Anteil der im Haupt- und Nachgärreaktor erzielbaren Gasausbeute  $\eta_{ges}$  in Abhängigkeit des Verhältnisses  $V_{NR}/V_{HR}$  bei unterschiedlichen  $\eta_{HR}$**

Im Folgenden soll aufgezeigt werden, welche Biogasraten aus dem Gärrest in einem Nachgärreaktor auftreten können. Dazu werden die auf Frischmasse bezogenen maximalen ( $Y_{max}$ ) bzw.  $B_R$ -abhängigen Gasausbeuten ( $Y_B$ ) durch Multiplikation der jeweiligen oTS-Biogasausbeuten  $y_{max}$  und  $y_B$  mit  $c_0$  berechnet (Gl. 65 und Gl. 66).

$$Y_{max} = y_{max} \cdot c_0 \quad \text{Gl. 65}$$

$$Y_B = y_B \cdot c_0 \quad \text{Gl. 66}$$

Der Anteil der zugegebenen Frischmasse, der bei der kontinuierlichen Vergärung im Gärrest verbleibt und nicht über das Biogas entweicht, entspricht dem Quotienten aus



$\dot{m}_A$  und  $\dot{m}_0$  und muss mit dem Gewicht des produzierten Biogases je kg Zugabe-FM den Wert 1 ergeben (Gl. 67). Zur Berechnung der maximal erzielbaren Biogasausbeute aus dem Gärrest  $Y_{\max}^A$  in Abhängigkeit von der Raumbelastung im Hauptreaktor wird die Differenz aus maximaler und  $B_R$ -abhängiger FM-Biogasausbeute ( $Y_{\max} - Y$ ) auf diesen Anteil bezogen (Gl. 68).

$$\frac{\dot{m}_A}{\dot{m}_0} = 1 - Y_B \cdot \rho_g \quad \text{Gl. 67}$$

$$Y_{\max}^A = \frac{Y_{\max} - Y_B}{1 - Y_B \cdot \rho_g} \quad \text{Gl. 68}$$

Bei bekannter Dichte des Biogases  $\rho_g$  lässt sich also die maximal erzielbare Biogasausbeute aus einem kg Gärrest  $Y_{\max}^A$  berechnen. Der Anteil  $\eta_{NR}$  von  $Y_{\max}^A$  wird je nach anfallender Gärrestmenge aus dem Hauptreaktor und Größe des Nachgärreaktors erzielt (Gl. 69).

$$\eta_{NR} = \frac{\eta_{\text{ges}} - \eta_{HR}}{1 - \eta_{HR}} \quad \text{Gl. 69}$$

Die Biogasrate aus dem Gärrest im Nachgärreaktor  $r_{NR}$  bei gegebener Raumbelastung des Hauptreaktors  $B_R$  ergibt sich aus der Ablaufmenge des Hauptreaktors  $\dot{m}_A$  und der jeweiligen Biogasausbeute aus dem Gärrest, bezogen auf das Reaktorvolumen des Nachgärreaktors (Gl. 70).

$$r_{NR} = \frac{\dot{m}_A \cdot Y_{\max}^A \cdot \eta_{NR}}{V_{NR}} \quad \text{Gl. 70}$$

Mit dem Massestrom des Ablaufs  $\dot{m}_A$  nach Gl. 67 und des Zulaufs  $\dot{m}_0$  nach Gl. 71 folgt für die Biogasrate aus dem Gärrest eine Gleichung mit bekannten Größen (Gl. 72).

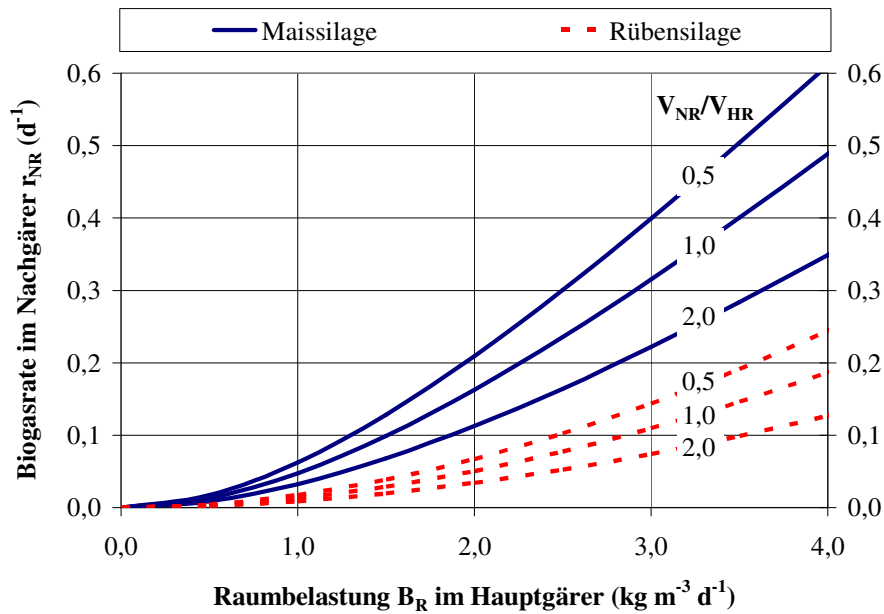
$$\dot{m}_0 = \frac{B_R}{c_0} \cdot V_{HR} \quad \text{Gl. 71}$$

$$r_{NR} = \frac{B_R}{c_0} \cdot (1 - Y_B \cdot \rho_g) \cdot Y_{\max}^A \cdot \eta_{NR} \cdot \frac{V_{HR}}{V_{NR}} \quad \text{Gl. 72}$$

Dabei sind  $B_R$  und  $V_{HR}/V_{NR}$  versuchsbedingte bzw. verfahrenstechnische Größen,  $c_0$ ,  $y_B$ ,  $\bar{k}$  und  $\rho_g$  substrat- und prozessspezifisch und  $Y_B$ ,  $Y_{\max}^A$  sowie  $\eta_{NR}$  daraus kalkulierbar. Für die Monovergärung von Maissilage und Rübensilage sind die Biogasraten aus

dem Gärrest im Nachgärreaktor in Abhängigkeit von der Raumbelastung im Hauptreaktor für ausgewählte Verhältnisse  $V_{NR}/V_{HR}$  zwischen 0,5 und 2 dargestellt (Abb. 34).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Biogasrate aus dem Gärrest mit kleiner werdendem Volumen des Nachgärreaktors und mit steigender Raumbelastung im Hauptreaktor zunimmt.



**Abb. 34:** Biogasraten im Nachgärreaktor  $r_{NR}$  in Abhängigkeit der Raumbelastung im Hauptreaktor bei unterschiedlichen Verhältnissen  $V_{NR}/V_{HR}$

Biogasraten von über  $0,3 \text{ m}^3$  Biogas pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen und Tag sind also im Nachgärreaktor bei der Monovergärung von Rübensilage kaum möglich. Da ein hoher Anteil der maximal möglichen Biogasausbeute bereits im Hauptreaktor erzielt wird, wäre eine Biogasrate von über  $0,3 \text{ d}^{-1}$  nur möglich, wenn der Nachgärreaktor deutlich kleiner als halb so groß wie der erste Reaktor wäre. Damit würde er vermutlich wiederum nicht die Aufgabe der Lagerung erfüllen können.

Mit Hilfe der Funktionsgleichung zur Berechnung der Biogasausbeute in Abhängigkeit von der Raumbelastung (Gl. 43) kann abgeleitet werden, welche Anteile von  $y_{\max}$  in einem ersten Hauptreaktor sowie einem zweiten Nachgärreaktor produziert werden können. Je nach Größenverhältnis der beiden Reaktoren ist dementsprechend die Biogasrate im Nachgärreaktor berechenbar, so dass abgeschätzt werden kann, ob eine gasdichte Abdeckung des Gärrestlagers empfehlenswert ist.

#### 4.4.5 Optimierung der Reaktorbelastung

Bei der Bestimmung der optimalen Belastung einer Biogasanlage mit organischer Substanz müssen zwei wesentliche Aspekte berücksichtigt werden. Zum einen sollen die Kosten der Biogasanlage durch eine optimale Auslastung des Reaktorvolumens mit einer hohen Biogasbildungsrate  $r$  in  $\text{m}^3$  Biogas pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen und Tag gedeckt werden. Diese steigt bei höheren Raumbelastungen trotz geringerer Biogasausbeute je kg oTS stetig an (Abb. 35). Die höchste Biogasbildungsrate wird bei der kritischen Raumbelastung  $B_{R,k}$  erzielt, die so hoch ist, dass eine weitere Belastungssteigerung zu deutlicher Prozesshemmung und Übersäuerung führen würde. Da eine Überlastung des Prozesses ab diesem Punkt sehr schnell eintreten kann, sollte aus Sicherheitsgründen für die Stabilität in der Praxis ein Bereich für  $B_R$  gewählt werden, der unterhalb von  $B_{R,k}$  liegt. Der andere Aspekt ist, dass es beim Einsatz kostenintensiver NawaRos zweckmäßig sein kann, dass die organische Substanz zu einem hohen Anteil ausgegoren wird. Dies wird wiederum eher bei geringen Fermenterbelastungen erreicht.

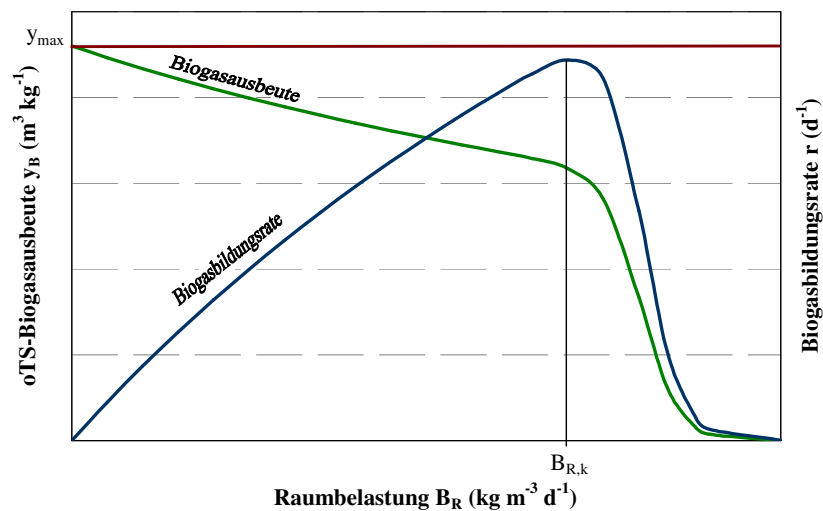
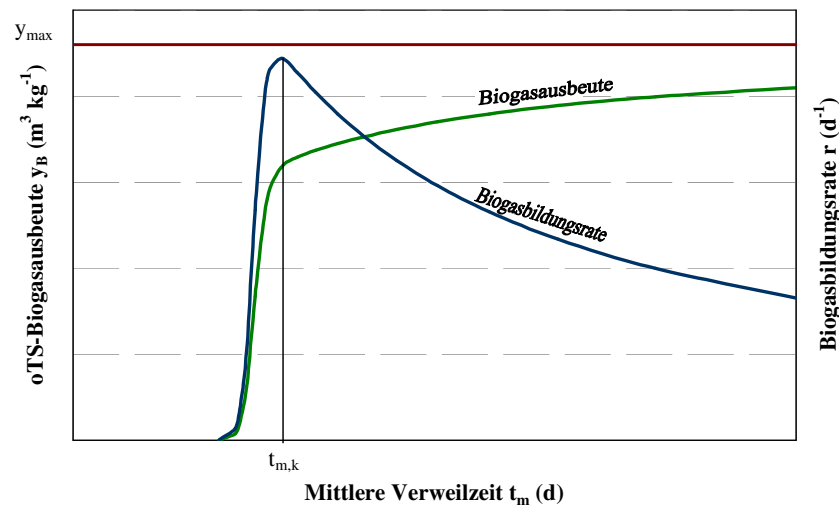


Abb. 35: Biogasausbeute  $y_B$  und Biogasbildungsrate  $r$  in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$

Analog gilt für die mittlere Verweilzeit, dass oberhalb der kritischen Verweilzeit  $t_{m,k}$  mit höheren Werten die Biogasausbeute zu- und die Biogasbildungsrate abnimmt (Abb. 36).

Eine Optimierungsbetrachtung ist daher nur unter Einbeziehung von ökonomischen Parametern möglich. Dazu müssen die Kosten für die Biogasanlage und für die Substrate sowie die Erlöse aus der Stromerzeugung bekannt sein.



**Abb. 36:** Biogasausbeute  $y_B$  und Biogasbildungsrate  $r$  in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit  $t_m$

Vereinfachend kann man davon ausgehen, dass die Kosten einer NawaRo-Anlage von deren Größe abhängen. In der Literatur werden modellhaft die Kosten und Erlöse von NawaRo-Biogasanlagen unterschiedlicher Größe vorgestellt (KEYMER & REINHOLD 2004). Für die folgenden Modellrechnungen werden beispielhaft die Daten der Modelle I und V zugrunde gelegt, da diese mit jeweils relativ hohen bzw. niedrigen Kosten verbunden sind (Tab. 24). Dabei liegen die Kosten einer Biogasanlage mit einer installierten Leistung von 55 kW (Modell I) bei  $0,30 \text{ € m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , von 330 kW (Modell V) bei  $0,16 \text{ € m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  und von 500 kW (Modell VI) bei  $0,19 \text{ € m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Demnach entstünden bei der Anlage mittlerer Größe die geringsten Kosten pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen und Tag.

**Tab. 24:** Kennwerte und Kosten von NawaRo-Anlagen aus Modell-Rechnungen nach KEYMER & REINHOLD (2004)

	Einheit	Modell I	Modell V	Modell VI
Installierte Leistung	kW	55	330	500
Gärbehältervolumen	$\text{m}^3$	420	2.400	3.000
Kosten NaWaRo-Anlage	$\text{€ a}^{-1}$	46.473	140.797	211.719
Kosten NaWaRo-Anlage	$\text{€ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$	0,303	0,161	0,193
Wirkungsgrad elektrisch	%	33	39	40
Einspeisevergütung	$\text{€ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$	0,175	0,1676	0,1046

Die Vergütung des Biogases hängt nicht nur vom Energiegehalt und den Transformationsverlusten, die hier einheitlich mit 1 % veranschlagt sind, sondern auch vom elektrischen Wirkungsgrad und der im EEG festgelegten Einspeisevergütung, also ebenfalls von der Größe der Biogasanlage ab. Für folgende Berechnungen wird vereinfachend davon ausgegangen, dass der Energiegehalt des Biogases in  $\text{kWh pro m}^3$  dem Zehnfachen des Methangehaltes entspricht. Grundlage der Daten bilden die

Versuchsergebnisse zur mesophilen Vergärung auf Basis von Rindergülle (Tab. 25). Der Erlös aus der Stromerzeugung ergibt sich aus der Multiplikation der Biogasvergütung mit der Biogasbildungsrate, er ist also bei der höchsten Biogasbildungsrate maximal.

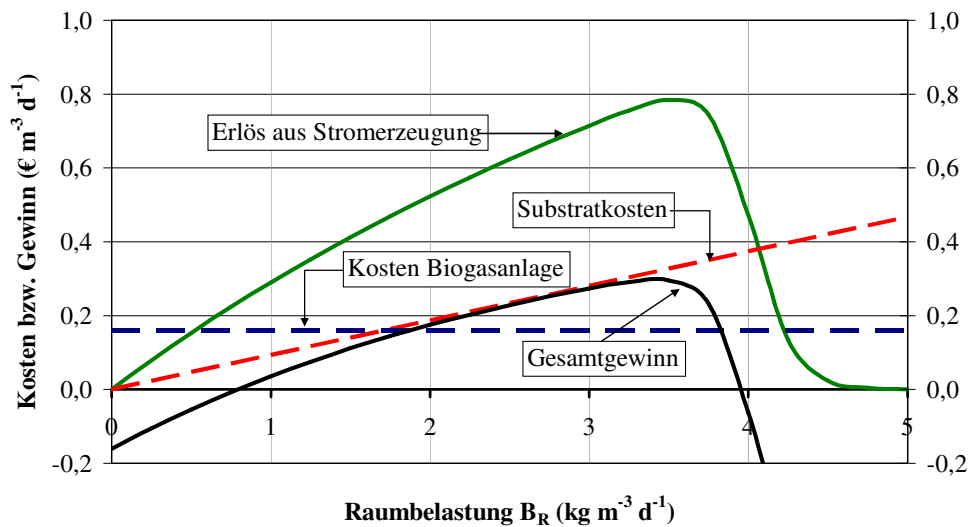
Substratkosten beziehen sich in der Regel auf Frischmasse und müssen für eine Kostenkalkulation auf Basis der oTS-Raubelastung auf die organische Trockensubstanz umgerechnet werden. Demnach ist ein NawaRo bei gleichen Substratkosten je Tonne FM mit hohem oTS-Gehalt für die Biogasproduktion kostengünstiger. Der Literatur können durchschnittliche Kosten für Mais- und Ganzpflanzensilage in Höhe von 27,30 bzw. 31,80 € t<sup>-1</sup> FM entnommen werden (KEYMER 2006). Bei der Vergärung von Gülle wird davon ausgegangen, dass keine Substratkosten anfallen (EDER & SCHULZ 2006). Im Internet gibt der sogenannte *Kostenrechner Energiepflanzen* des KTBL<sup>48</sup> unter anderem Auskunft über die Produktionskosten von Pflanzenarten für die Biogasproduktion in Abhängigkeit von der Schlaggröße zwischen 1 und 80 ha, dem Ertragsniveau zwischen niedrig und hoch und dem Anbausystem. Dementsprechend ergeben sich für Silomais, Futterrüben und Roggen-GPS Spannen für Produktionskosten (Tab. 25).

**Tab. 25: Energiegehalt bei der Vergärung, Substratkonzentration und Produktionskosten gemäß Kostenrechner Energiepflanzen<sup>48</sup> von NawaRos**

	Einheit	Maissilage	Rübensilage	Roggen-GPS	Rindergülle
Energiegehalt	kWh m <sup>-3</sup>	5,45	5,54	5,74	6,15
Substratkonzentration	%	29,2	12,4	19,8	7,2
Produktionskosten von	€ t <sup>-1</sup> FM	29,35	26,13	30,15	0,0
Produktionskosten bis	€ t <sup>-1</sup> FM	47,82	30,19	60,44	0,0

Während die täglichen Substratkosten je m<sup>3</sup> Reaktorvolumen mit zunehmender Raumbelastung linear ansteigen, bleiben die Kosten für die Biogasanlage in € m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> annähernd konstant, wenn man vereinfachend davon ausgeht, dass eine erhöhte Reaktorauslastung nicht zu höheren Kosten führt. Aus den Kosten und dem Erlös in Abhängigkeit von der Raumbelastung resultiert der Gesamtgewinn, der auf Basis der Versuchsergebnisse zur mesophilen Monovergärung von Maissilage und den Angaben zur NawaRo-Anlage Modell V (KEYMER & REINHOLD 2004) dargestellt ist (Abb. 37). Bei Kosten für Maissilage in Höhe von 27,30 € t<sup>-1</sup> FM scheint die Modell-Anlage demnach positive Bilanzen bei Belastungen zwischen 0,8 und 4,0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> ziehen zu können. Der höchste Gewinn von ca. 0,30 € m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> wird hier bei einer Raumbelastung von ca. 3,5 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> erlangt.

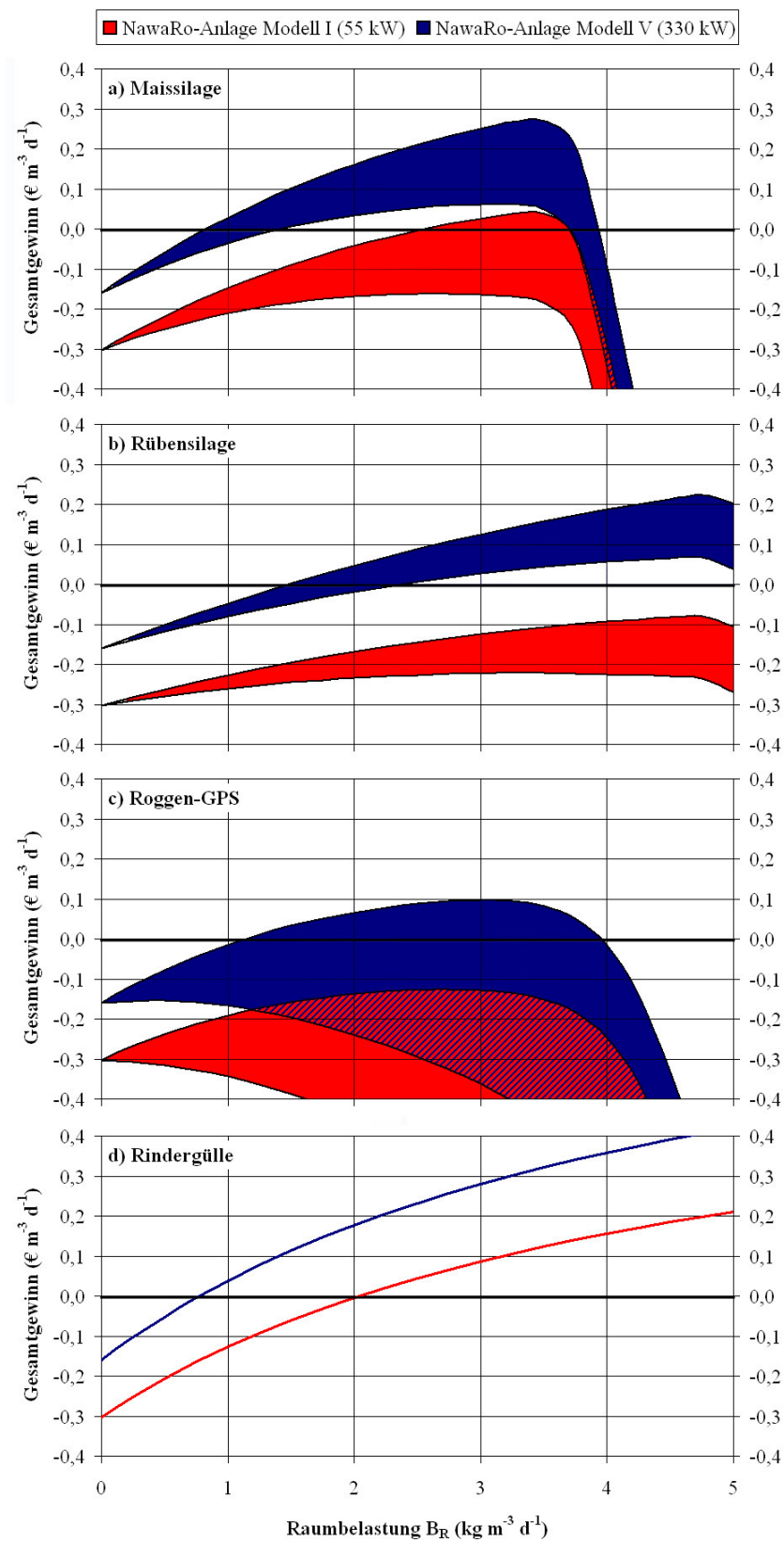
<sup>48</sup> <http://daten.ktbl.de/energy/postHv.html>



**Abb. 37:** Kosten und Gewinn einer Modell-Biogasanlage (Modell V nach KEYMER & REINHOLD 2004) bei der Monovergärung von Maissilage in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bei Substratkosten in Höhe von  $27,30 \text{ € t}^{-1} \text{ FM}$

Aus den Spannen für Produktions- bzw. Substratkosten (Tab. 25) ergeben sich theoretische Gewinnbereiche, die beispielhaft für die NawaRo-Vergärung im Fall der Modellanlagen I und V dargestellt sind (Abb. 38). Es liegt nahe, dass bei geringeren Substrat- und Anlagenkosten der Gesamtgewinn höher ausfällt und der minimale Grenzgewinn bei kleineren Raumbelastungen liegt.

Gemäß der Modellrechnungen scheint die Vergärung von NawaRos bei Modell I gewinnbringend nur möglich zu sein, wenn sehr kostengünstige Maissilage in einem engen Optimalbereich der Raumbelastung um  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bzw. Rindergülle bei einer Raumbelastung von über  $2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  vergoren wird. In der Biogasanlage aus Modell V kann der Einsatz von Mais- und Rübensilage je nach Substratkosten bei einer Belastung von über  $0,8$  bzw.  $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  und bis kurz vor der kritischen Raumbelastung ökonomisch sinnvoll sein. Die Vergärung von Roggen-GPS erzielt hingegen nur bei jeweils sehr geringen Substrat- und Anlagenkosten sowie einer Raumbelastung zwischen  $1$  und  $4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  einen positiven Gewinn.



**Abb. 38:** Gesamtgewinn zweier Modell-Biogasanlagen in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bei der Vergärung von NawaRos (Modelle nach KEYMER & REINHOLD 2004)

Da für den Einsatz von Rindergülle keine Kosten entstehen und aufgrund der größeren Prozessstabilität höhere Raumbelastungen realisiert werden können, schneidet die Rindergülle bei der modellhaften ökonomischen Betrachtung besonders gut ab. Für Modell V bzw. Modell I ist eine gewinnbringende Vergärung bereits ab  $B_R$  von 0,8 bzw. 2,0  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  möglich. Der Gewinn beläuft sich in diesen Fällen bei  $B_R$  von 5  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  auf etwa 0,42 bzw. 0,21  $\text{€ m}^{-3} \text{d}^{-1}$  und steigt auch bei höheren Raumbelastungen weiter an.

Ein Vergleich der Gesamtgewinne in Abhängigkeit von der Raumbelastung (vgl. Abb. 38) mit den Methanraten bei der mesophilen Monovergärung von NawaRos (vgl. Abb. 30) zeigt, dass der höchste Gesamtgewinn in der Regel bei maximaler Methanrate erzielt wird. Lediglich bei der Roggen-GPS werden aufgrund der hohen Substratkosten bei Raumbelastungen von über 3  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  bereits Gewinneinbuße verzeichnet, obwohl die Methanrate noch weiter ansteigt und erst ab einer kritischen Raumbelastung von knapp 4  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$  abfällt.



## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

### 5.1 Schlussfolgerungen

Seit der Novellierung des EEG gewinnt die Vergärung von NawaRos aufgrund des Energiepflanzenbonus zunehmend an Bedeutung. Literaturangaben zu Biogas- und Methanausbeuten aus Gülle und NawaRos weisen jedoch große Schwankungsbreiten auf und sind oft aufgrund unterschiedlicher Bezugsgrößen, Normierungen, Verfahren oder Prozesstemperaturen nicht miteinander vergleichbar (OECHSNER 2000, WEILAND 2000). Zudem liegen für viele als Energiepflanzen geeignete NawaRos sehr wenige Erkenntnisse sowohl aus Laboruntersuchungen wie auch aus der Praxis vor. Die Biogas- und Methanausbeuten verschiedener Substrate lassen sich einfach über diskontinuierliche Batch-Gärtests im Labor bestimmen und untereinander vergleichen. Dabei besteht jedoch das Problem, dass in der Literatur viele unterschiedliche Abbruchkriterien existieren und damit die Ergebnisse der Batch-Gärtests teilweise nicht das erzielbare Maximum  $y_{\max}$  widerspiegeln. Bei Erfüllung des in der VDI-Richtlinie 4630 genannten Kriteriums (VDI 2006) können z.B. nur 80-90 % von dem aus Kurvenanpassungen ermittelten  $y_{\max}$  erfasst werden.

Die im Batch-Gärtest erzielte Biogasausbeute eines Substrates gibt zudem noch keine Auskunft darüber, wie hoch die in der Praxis erzielbare Biogasausbeute ist. Diese hängt unter anderem von der Prozesstemperatur, der Durchmischung des Reaktorinhaltes und verschiedenen Hemmfaktoren ab, die den Substratabbau beeinflussen. Da in der Praxis meist kontinuierliche Systeme zur Flüssigvergärung eingesetzt werden, hängt die tatsächliche Biogas- und Methanausbeute auch von der oTS-Raubelastung bzw. der mittleren Verweilzeit des Substrates im Fermenter ab.

Von CHEN (1983) und HASHIMOTO (1982) existiert bereits ein Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Biogasausbeute und mittlerer Verweilzeit bei der Gülle-Vergärung. Dieses geht jedoch davon aus, dass der Substratabbau von der Konzentration und Wachstumsrate der aktiven Mikroorganismen sowie dem Zellertrag abhängt. Für die mikrobielle Wachstumsrate wird die Abhängigkeit von dem geschwindigkeits-limitierenden Substrat über die CONTOIS-Kinetik beschrieben. Diese geht wiederum von einer maximalen Wachstumsrate aus, die linear abhängig ist von der Temperatur. Diese Zusammenhänge können für die Vergärung von NawaRos nicht gelten, da die minimal mögliche mittlere Verweilzeit nicht wie in dem Modell dem Kehrwert der maximalen Wachstumsrate der Mikroorganismen entspricht. Eine Betrachtung der

maximalen Wachstumsrate hilft hier also nicht weiter. Stattdessen ist die minimale mittlere Verweilzeit über die Zulaufkonzentration  $c_0$  an die maximal mögliche Raumbelastung gekoppelt. Diese Grenzbelastung wird wiederum bei der NawaRo-Vergärung bei relativ geringen Zugabemengen erreicht. Mittlere Verweilzeiten von z.B. 3-6 Tagen, die in dem genannten Modell höchste Methanraten erzielen sollen (CHEN 1983), sind bei der Biogasproduktion mit NawaRos nicht realisierbar.

Alternativ hilft das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell, in dem für den Substratabbau eine Reaktion erster Ordnung mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  unterstellt wird. Die generelle Abbaubarkeit der organischen Substanz hängt vom Gehalt an Nährstoffen und Gerüstsubstanzen wie z.B. Cellulose und Lignin ab. Letztere beeinflussen auch die Geschwindigkeit, mit der organische Substanz abgebaut wird (AMON ET AL. 2003). Mit Hilfe der hyperbolischen Funktionsgleichung lassen sich  $y_{\max}$  und  $k$  bei Kenntnis von der oTS-Zulaufkonzentration und der Dichte des Biogases und des Ablaufs für die Vergärung in Langzeitversuchen berechnen. Dazu müssen jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Biogasausbeute von der Raumbelastung erkennbar und der Prozess nicht wesentlich gehemmt sein. Die Werte für  $y_{\max}$  übertreffen in der Regel die in Batch-Gärtests über Kurvenanpassungen ermittelten Maximalwerte für die Einzelsubstrate. Dadurch kann die Meinung aus der Literatur bestätigt werden, dass vermutlich im kontinuierlichen Prozess bei geringen Raumbelastungen bessere Lebensbedingungen für die Mikroorganismen herrschen als im diskontinuierlichen Gärtest (SPECKMAIER ET AL. 2005, STEWART ET AL. 1984).

Bei der kontinuierlichen Vergärung ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil des Kosubstrats in der Mischung mit Gülle und der erzielbaren Biogasausbeute bei gleicher Raumbelastung deutlich erkennbar. Mit abnehmendem Anteil des Kosubstrates steigt jedoch der Methangehalt des Biogases an. Auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse lässt sich die Biogasausbeute also für jede Mischung aus den untersuchten NawaRos mit Rinder- oder Schweinegülle berechnen.

Ein Vergleich der meso- und thermophilen Versuche macht deutlich, dass die Abnahme der Biogasausbeute bei gesteigerter Raumbelastung bei höheren Temperaturen weniger stark ausgeprägt ist. Teilweise lässt sich der Zusammenhang dann nicht mehr über die Bemessungsgleichung beschreiben. Der Zeitpunkt der Übersäuerung tritt bei thermophiler Vergärung jedoch vorzeitiger ein, da ein schnellerer Substratabbau auch eine höhere Instabilität des Prozesses mit sich bringt. Aufgrund des hohen Stickstoffgehaltes von Schweinegülle ist eine thermophile Vergärung nur bei extrem geringer Fermenterbelastung

möglich. Bei den Batch-Gärtests hat die Temperatur keinen wesentlichen Einfluss auf die maximale Gasausbeute, jedoch nimmt die Geschwindigkeit des Substratabbaus ebenfalls mit höherer Temperatur zu.

Die substrat- und prozessspezifischen Parameter im kontinuierlichen Prozess geben auch Auskunft darüber, welcher Anteil von der maximalen Biogasausbeute bei gegebener Raumbelastung erzielt werden kann, bzw. welche Raumbelastung notwendig ist, um den gewünschten Anteil zu erhalten. Geringe Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bedeuten deutlich reduzierten Substratabbau und damit hohes Biogaspotential des Gärrestes bei hohen Raumbelastungen. Die bei der kontinuierlichen Vergärung von NawaRos erzielbaren Gasmengen aus dem Gärrest sollten wirtschaftlich genutzt und nicht in die Umwelt entlassen werden. In diesen Fällen ist daher die Anbringung einer gasdichten Abdeckung des Gärrestlagers zu empfehlen.

## 5.2 Ausblick

Mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells wird Planern von Biogasanlagen ein unkompliziertes Instrumentarium für die Bemessung von NawaRo-Anlagen in die Hand gegeben. Für die NawaRos Mais-, Roggen- und Rübensilage als Monosubstrat und Kosubstrat bei der Vergärung mit Rinder- und Schweingülle werden konkrete Parameter genannt, mit deren Hilfe sich die Biogasausbeute bei jeder beliebigen Mischung und Fermenterbelastung im meso- und thermophilen Bereich berechnen lässt. Weitere Versuche sollten die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse in anderen Laboranlagen und in der Praxis überprüfen. Desweiteren müssen die substrat- und prozessspezifischen Parameter für andere Substrate oder andere Temperaturen bestimmt werden. Sie lassen sich mit Hilfe von kontinuierlichen Versuchen bei mindestens zwei unterschiedlichen, konstanten Raumbelastungen ermitteln.

Da neueste Erkenntnisse darauf hinweisen, dass die bei den Batch-Gärtests eingesetzten Faulflaschen aus Polyethylen nicht unter allen Bedingungen gasdicht zu sein scheinen, besteht für diese Fragestellung weiterer Forschungsbedarf. Insbesondere der Einfluss der Temperatur, des Gasdrucks, der Versuchsdauer und des Versuchsaufbaus auf die Dichtigkeit der Faulflaschen ist in weiteren Versuchsreihen zu untersuchen.

Aus den Versuchsergebnissen können Empfehlungen für energetisch effiziente Betriebsregime für landwirtschaftliche Biogasanlagen abgeleitet werden. Die Ermittlung von Belastungsgrenzen bei der Monovergärung von NawaRos hilft Überdosierungen

und damit Versäuerung von Biogasreaktoren mit Betriebsunterbrechungen zu vermeiden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten nur bedingt Aussagen über Belastungsgrenzen getroffen werden, da der Schwerpunkt auf die Ermittlung des Einflusses von der Raumbelastung auf die Biogasausbeute im nicht wesentlich gehemmten Bereich gelegt wurde. Besonders bei den Kovergärungen kam es bei den jeweils einjährigen Langzeitversuchen zu keiner Überlastung der Reaktoren. Hier besteht also noch weiterer Forschungsbedarf, bei dem ein zusätzliches Augenmerk auf die Hemmungskinetik gelegt werden sollte. Für ein besseres Verständnis der Reaktionskinetik könnten auch Untersuchungen über die Thermodynamik der Biogasproduktion von Nutzen sein.

Eine Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Vergärung unterschiedlicher NawaRos legt nahe, dass diese vom Gehalt an Gerüstsubstanzen abhängt. Trotzdem müssen auch in Zukunft weitere Versuche „die Rolle der Inhaltsstoffe von Ganzpflanzensilage und vor allem die Rolle der Rohfaserkomponenten und der Stärke auf das spezifische Methanbildungsvermögen klären“ (AMON ET AL. 2006A). Besonders bei der güllelosen Vergärung rohfaserreicher NawaRos bleibt zu ermitteln, welches Biogasverfahren das optimale ist. Die physikalischen und rheologischen Untersuchungen der Reaktorabläufe haben gezeigt, dass bei der Monovergärung die Rührfähigkeit des Reaktorinhaltes deutlich erschwert wird. In diesem Zusammenhang sollten neben der Flüssigvergärung weitere Verfahren wie die Trocken-Nass-Simultan-Vergärung weiterentwickelt werden.

In der Forschung stellt ein noch nahezu unbekanntes Feld die Untersuchung der im Biogasprozess beteiligten mikrobiellen Biozönose dar. Einer der ersten Schritte auf diesem Gebiet wurde anhand einer Reaktorablaufprobe aus den hier dargestellten Versuchen zur mesophilen Monovergärung von Rübensilage durchgeführt (KLOCKE ET AL. 2006). Weitere Analysen zur Diversität der methanbildenden Mikroflora werden mehr Licht in den häufig als „Blackbox“ bezeichneten Biogasprozess bringen.

## 6 Zusammenfassung

Biogas ist ein regenerativer Energieträger, der im Wesentlichen aus dem brennbaren Methan und Kohlendioxid besteht. Die Erzeugung des Gases erfolgt in Biogasanlagen durch anaerobe Vergärung organischer Stoffe. In der Regel kommen als Grundsubstrat Gülle oder Festmist und zur Gasertragssteigerung Kosubstrate wie z.B. nachwachsende Rohstoffe (NawaRos) oder organische Abfälle zum Einsatz. Biogas kann unter anderem in aufbereiteter Form als Treibstoff oder mittels eines Blockheizkraftwerks zur Produktion von Strom und Wärme genutzt werden. Die derzeit über 3.000 landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Deutschland werden überwiegend mit Gülle und Energiepflanzen betrieben, da dies durch die Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes besonders unterstützt wird. Für viehlose Betriebe ist die alleinige Vergärung von Energiepflanzen (Monovergärung) jedoch auch in Form der sogenannten Trockenvergärung und kontinuierlichen Nassvergärung möglich. Häufig fehlen aber belastbare Daten zur Auslegung solcher Biogasanlagen. Forschungsbedarf besteht insbesondere in der Belastbarkeit von Nassvergärungsanlagen mit organischer Trockensubstanz (oTS) und in der Früherkennung kritischer Belastungszustände.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Kenntnisse über die Kinetik der Biogasbildung aus NawaRos und Gülle unter praxisrelevanten Prozessbedingungen gewonnen werden. Vergleichbare Biogas- und Methanausbeuten aus NawaRos lassen sich über diskontinuierliche Batch-Gärtests schnell und sicher bestimmen. Für die kontinuierliche Vergärung wurde auf der Grundlage einer Reaktion 1. Ordnung eine einfache Bemessungsgleichung hergeleitet, die den Einfluss der oTS-Raumbelastung auf die Biogasausbeute im nicht wesentlich gehemmten Bereich beschreibt. Dabei sind die Parameter oTS-Konzentration des Gärsubstrates, maximale Biogasausbeute, Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sowie Dichte des Biogases und des Ablaufes zu berücksichtigen. Diese Parameter sind substrat- und prozessspezifisch und lassen sich über Langzeitversuche ermitteln, die eine Anpassung der hyperbolischen Funktionsgleichung an die Versuchsergebnisse ermöglichen. Daher wurde an dieser Stelle in kontinuierlich betriebenen Laborreaktoren durch Belastungssteigerungsversuche die optimale Belastung des Fermenters mit NawaRos ermittelt. Dabei kamen Mais-, Roggen- und Rübensilage als Mono- und Kosubstrat mit Rinder- und Schweinegülle zum Einsatz. Weiter wurde der Einfluss der Temperatur auf die Abbaugeschwindigkeit der organischen Substanz ermittelt, indem die Versuche jeweils über ein Jahr unter mesophilen (35°C) und thermophilen (55°C) Bedingungen durchgeführt wurden.

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, dass der anaerobe Abbau von Gülle und NawaRos im mesophilen Bereich gut über das hergeleitete Modell beschrieben werden kann. Dabei gibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Auskunft über den Einfluss der gesteigerten Raumbelastung auf die Biogasausbeute. Bei der mesophilen Monovergärung von Rübensilage auf Basis von Rindergüllen-Impfschlamm liegt sie mit  $0,32 \text{ d}^{-1}$  zum Beispiel deutlich höher als bei der Vergärung von reiner Rindergülle mit  $0,05 \text{ d}^{-1}$ . Demnach werden im ersten Fall auch bei Raumbelastungen von  $3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  noch 92 % der maximalen Gasausbeute, die  $0,93 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  beträgt, erzielt. Die entsprechende Gasausbeute macht bei der Vergärung von Rindergülle mit  $0,38 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  hingegen nur etwa 60 % vom Maximum mit  $0,61 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  aus. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit Werten von 0,03 bzw.  $0,04 \text{ d}^{-1}$  bei der mesophilen Monovergärung von Mais- und Roggensilage annähernd gleich. Der eingesetzte Impfschlamm scheint jedoch ebenfalls einen Einfluss auf die mikrobiellen Umsetzungsprozesse zu haben.

Bei der Kovergärung nimmt mit abnehmendem Anteil des Kosubstrates in der Mischung die Biogasausbeute bei gleicher Raumbelastung linear ab. Der Methangehalt des Biogases steigt jedoch analog von ca. 55-57 % bei der mesophilen Monovergärung von NawaRos auf 62 % bei der Vergärung von Rinder- und Schweinegülle an.

Erhöhte Raumbelastungen führen nicht nur zu einer weiteren Reduzierung der Biogasausbeute, sondern sie gefährden die Stabilität des Prozesses durch Übersäuerung der Reaktionsmasse. Für den stark gehemmten Bereich ist eine Erweiterung des Modells um eine oder mehrere Hemmfunktionen notwendig. Diese können sich auf den pH-Wert oder den Gehalt an organischen Gesamtsäuren bzw. Propionsäure beziehen.

Bei höheren Temperaturen ist die Abnahme der Biogasausbeute bei gesteigerter Raumbelastung aufgrund des schnelleren Abbaus weniger stark ausgeprägt, teilweise lässt sie sich auch nicht mehr über die Bemessungsgleichung beschreiben. Der Zeitpunkt der Übersäuerung tritt bei thermophiler Vergärung generell und besonders bei Schweinegülle jedoch vorzeitig ein.

Mit Hilfe der hyperbolischen Funktionsgleichung und der Kenntnis über die Gasausbeuten der Einzelsubstrate lässt sich für jede Substratmischung die von der Raumbelastung abhängige Gasausbeute bei gegebener Temperatur berechnen. Darüber hinaus lassen sich rechnerische Abschätzungen der Ablaufkonzentration und des Restgaspotentials für die Vergärung in zwei Reaktoren sowie ökonomische Betrachtungen zur Optimierung der Biogasproduktion aus NawaRos anstellen.

## Literaturverzeichnis

- Abdel-Hadi, M.; Beck, J.; Jungbluth, T. (2002): Methanerträge bei der Kofermentation flüssig siliierter Gehaltsrüben. *Landtechnik* 57; 2; S. 96-97.
- Adolph, J.; Beck, J.; Jungbluth, T. (2004a): Monofermentation von Nahrungsmittelabfällen in Biogasanlagen - Pilotbiogasanlage. *Agrartechnische Forschung* 10; 2; S. 38-46.
- Adolph, J.; Beck, J.; Mukengele, M.; Jungbluth, T. (2004b): Monofermentation von Nahrungsmittelabfällen in Biogasanlagen - Laboruntersuchungen. *Agrartechnische Forschung* 10; 1; S. 16-22.
- Ahring, B.K.; Sandberg, M.; Angelidaki, I. (1995): Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43; 3; S. 559-565.
- Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Bodiroza, V.; Zollitsch, W.; Boxberger, J. (2006a): Biogaserzeugung aus Energiemais. *Landtechnik* 61; 2; S. 86-87.
- Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Bodiroza, V.; Zollitsch, W.; Pötsch, E. (2006b): Biogaserzeugung aus Grünlandbiomasse im Alpenraum. *Landtechnik* 60; 6; S. 336-337.
- Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Buga, S.; Mayer, K.; Zollitsch, W.; Pötsch, E. (2004a): Biogas aus Mais - Gibt es Sortenunterschiede? Mais: Die Fachzeitschrift für den Maisanbauer. Sonderheft: Mais als Energieträger; S. 11-12.
- Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Moitzi, G.; Buga, S.; Lyson, D.F.; Hackl, E.; Jeremic, D.; Zollitsch, W.; Pötsch, E. (2003): Optimierung der Biogaserzeugung aus den Energiepflanzen Mais und Klee gras. Endbericht Forschungsprojekt Nr. 1249 GZ 24.002/59-IIA1/01; Wien; 77 S.
- Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Reinhold, G.; Oechsner, H.; Schwab, M.; Weiland, P.; Linke, B. (2004b): Biogaserträge von Energiepflanzen und Wirtschaftsdüngern - Laborversuchsergebnisse. In: *Die Landwirtschaft als Energieerzeuger*; 2. überarb. Aufl. ; KTBL-Schrift 420; Darmstadt; S. 46-61.
- Andrews, J.F.; Graef, S.P. (1970): Mathematical modeling and simulation of anaerobic digestion process - WATR. Abstracts of Papers of the American Chemical Society FEB; S. 60.
- Angelidaki, I.; Ahring, B.K. (1992): Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Applied Microbiology and Biotechnology* 37; 6; S. 808-812.
- Angelidaki, I.; Ahring, B.K. (1993): Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste - the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology* 38; 4; S. 560-564.
- Angelidaki, I.; Ahring, B.K. (2000): Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Water Science and Technology* 41; 3; S. 189-194.

- Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B.K. (1993): A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates - focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioengineering* 42; 2; S. 159-166.
- Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B.K. (1999): A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering* 63; 3; S. 363-372.
- Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B.K. (2003): Applications of the Anaerobic Digestion Process. In: *Biomethanation II*; Scheper, T.; Ahring, B.K. (Hrsg.); Springer-Verlag; Berlin Heidelberg; S. 1- 33.
- Anonymus (2000): Der Clou ist die Lagerfähigkeit - Die Futterrübe könnte in Biogasanlagen eine Renaissance erleben. <http://www.wind-energie.de/zeitschrift/neue-energie/jahr-2000/inhalte/ne0011/novemeber3.htm>.
- Anonymus (2005): Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. KTBL Schriftenreihe; Darmstadt; 24 S.
- Anonymus (2006a): Projekt 1999: Gärversuche mit gemusten Futterrüben. <http://www.triesdorf.de/EBA/graskraftprojekte.htm#Projekt%201999%20-%20Gärversuche%20mit%20gemusten%20Futterrüben>.
- Anonymus (2006b): TechnologiePortrait Biogas. Österreichische Energieagentur. <http://energytech.at>.
- Anzer, T.; Pechtl, S.; Schneider, R.; Winter, J.; Graf zu Eltz, C.; Faulstich, M. (2003): Erfahrungen bei der thermophilen Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen und Substraten mit hohem Stickstoffgehalt. *BIOGAS Journal* 2003; 2; S. 10-12.
- Asmus, F.; Linke, B.; Dunkel, H. (1988): Eigenschaften und Düngerwirkung von ausgefaulter Gülle aus der Biogasgewinnung. *Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde* 32; 8; S. 527-532.
- Badger, D.M.; Bogue, M.J.; Stewart, D.J. (1979): Biogas production from crops and organic wastes. 1. Results of batch digestions. *New Zealand Journal of Science* 22; 1; S. 11-20.
- Baserga, U. (1998): Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen - Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras. *FAT-Berichte*; 512; S. 1-11.
- Baserga, U.; Egger, K. (1997): Vergärung von Energiegras zur Biogasgewinnung. Schlussbericht Forschungsprogramm Biomasse; Tänikon; 41 S.
- Batstone, D.J.; Keller, J. (2003): Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Water Science and Technology* 47; 12; S. 199-206.
- Batstone, D.J.; Keller, J.; Angelidaki, I.; Kalyuzhnyi, S.V.; Pavlostathis, S.G.; Rozzi, A.; Sanders, W.T.M.; Siegrist, H.; Vavilin, V.A. (2002): The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology* 45; 10; S. 65-73.



- Batstone, D.J.; Pind, P.F.; Angelidaki, I. (2003): Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. *Biotechnology and Bioengineering* 84; 2; S. 195-204.
- Beba, A.; Atalay, F.S. (1986): Mathematical models for methane production in batch fermenters. *Biomass* 11; 3; S. 173-184.
- Bjornsson, L.; Murto, M.; Mattiasson, B. (2000): Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process. *Applied Microbiology and Biotechnology* 54; 6; S. 844-849.
- Blumensaat, F.; Keller, J. (2005): Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Research* 39; 1; S. 171-183.
- Bolzonella, D.; Battistoni, P.; Mata-Alvarez, J.; Cecchi, F. (2003): Anaerobic digestion of organic solid wastes: process behaviour in transient conditions. *Water Science and Technology* 48; 4; S. 1-8.
- Bouallagui, H.; Touhami, Y.; Cheikh, R.B.; Hamdi, M. (2005): Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry* 40; S. 989-995.
- Boxberger, J.; Amon, T.; Weber, A. (2002): Biogasnutzung im Kontext von Agrar-, Umwelt- und Energiepolitik. In: *Biogas - die universelle Energie von morgen, Tagungsband zur 11. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V.*; S. 7-17.
- Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (2005): Ergebnisse des Biogas-Messprogramms; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Gülzow; 163 S.
- Busch, G.; Schlüter, W. (1999): Dynamisches Simulationsmodell zur Bestimmung von Betriebsgrenzen substratabhängiger Anaerobprozesse. *Forum der Forschung, BTU Cottbus; Eigenverlag*; 8; S. 103-106.
- Callaghan, F.J.; Wase, D.A.J.; Thayanithy, K.; Forster, C.F. (2002): Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass & Bioenergy* 22; 1; S. 71-77.
- Chen, Y.R. (1983): Kinetic analysis of anaerobic digestion of pig manure and its design implications. *Agricultural Wastes* 8; S. 65-81.
- Chowdhury, R.B.S.; Uddin, B.; Chowdhury, A.K. (1995): Testing of kinetic models of biogas production for a semicontinuous digester using cowdung as feedstock. *Journal of Scientific & Industrial Research* 54; 8; S. 437-442.
- Converti, A.; Del Borghi, A.; Zilli, M.; Arni, S.; Del Borghi, M. (1999): Anaerobic digestion of the vegetable fraction of municipal refuses: mesophilic versus thermophilic conditions. *Bioprocess Engineering* 21; 4; S. 371-376.
- Czepuck, K.; Oechsner, H.; Schumacher, B.; Lemmer, A. (2006): Biogasausbeuten im Labor im Vergleich zur rechnerischen Abschätzung. *Landtechnik* 61; 2; S. 82-83.

- Dauber, S. (1993): Behandlung von Schlämmen. In: Anaerobtechnik - Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm; Böhnke, B.; Bischofsberger, W.; Seyfried, C.F. (Hrsg.); Springer-Verlag; Berlin; S. 227-334.
- de Gracia, M.; Sancho, L.; Garcia-Heras, J.L.; Vanrolleghem, P.; Ayesa, E. (2006): Mass and charge conservation check in dynamic models: application to the new ADM1 model. *Water Science and Technology* 53; 1; S. 225-240.
- Dederer, M. (2006): Pflanzenbauliche Verwertung von Gärresten. In: Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern in der Landwirtschaft - Nutzen und Risiken; KTBL-Schrift 444; Darmstadt; S. 191-197.
- Demirbas, A. (2006): Biogas potential of manure and straw mixtures. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects* 28; 1-3; S. 71-78.
- Demirel, B.; Yenigun, O. (2002): Two-phase anaerobic digestion processes: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77; 7; S. 743-755.
- Demirer, G.N.; Chen, S. (2004): Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79; 12; S. 1381-1387.
- Denac, M.; Miguel, A.; Dunn, I.J. (1988): Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses waste water. *Biotechnology and Bioengineering* 31; 1; S. 1-10.
- Döhler, H.; Schliebner, P. (2006): Verfahren und Wirtschaftlichkeit der Gärrestausbringung. In: Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern in der Landwirtschaft - Nutzen und Risiken; KTBL-Schrift 444; Darmstadt; S. 199-212.
- Durand, J.H.; Iannotti, E.L.; Fischer, J.R.; Miles, J.B. (1988): Modeling, simulating and optimizing the anaerobic digestion of swine manure. *Biological Wastes* 24; 1; S. 1-15.
- Edelmann, W.; Engeli, H.; Gradenecker, M. (2000): Co-digestion of organic solid waste and sludge from sewage treatment. *Water Science and Technology* 41; 3; S. 213-221.
- Eder, B.; Schulz, H. (2006): Biogas Praxis. 3. überarb. Aufl.; Ökobuch Verlag; Staufen; 238 S.
- Fachverband Biogas e.V. (2005): Biogas - das Multitalent für die Energiewende; Freising; 23 S.
- Fernandez, B.; Porrier, P.; Chamy, R. (2001): Effect of inoculum-substrate ratio on the start-up of solid waste anaerobic digesters. *Water Science and Technology* 44; 4; S. 103-108.
- Fischer, T.; Krieg, A. (2005): Praxisbeispiele für Anlagen zur Vergärung von Gras und nachwachsenden Rohstoffen. *BIOGAS Journal* 2005; 2; S. 28-30.

- FNR (2006): Jahresbericht 2004/2005 der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.; [http://www.fnr-server.de/pdf/literatur/pdf\\_221jb2005.pdf](http://www.fnr-server.de/pdf/literatur/pdf_221jb2005.pdf)1.
- Gall, B. (1999): Review of activated sludge modelling. In: Proceedings International Environmental Conference and Exhibit; Nashville, TN, USA; 11 S.
- Gallert, C.; Winter, J. (1997): Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 48; 3; S. 405-410.
- Graef, S.P.; Andrews, J.F. (1974): Stability and control of anaerobic digestion. *Journal WPCF* 46; 4; S. 666-683.
- Grepmeier, M.; Wiegand, S.; Meyer-Pittroff, R. (2000a): Industrielle Kosubstrate: Nicht blind füttern! *Biogas, top agrar extra*; S. 54-55.
- Grepmeier, M.; Wiegand, S.; Meyer-Pittroff, R. (2000b): Was Sie über den Gärprozess unbedingt wissen sollten. *Biogas, top agrar extra*; S. 14-18.
- Gronauer, A. et al. (2004): *Biogashandbuch Bayern*. Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz (Hrsg.); München; 50 S.
- Gruber, W. (2004): Biogasanlagen - Lohnt der Einsatz von Kofermenten? Mais: Die Fachzeitschrift für den Maisanbauer; Sonderheft: Mais als Energieträger; S. 4-7.
- Gruber, W.; Linke, B.; Schelle, H.; Reinhold, G.; Keymer, U. (2004): Gaserträge aus der Sicht der Praxis. In: *Die Landwirtschaft als Energieerzeuger*; KTBL-Schrift 420; Darmstadt; S. 62-69.
- Gunaseelan, V.N. (1997): Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass & Bioenergy* 13; 1-2; S. 83-114.
- Gunaseelan, V.N. (2004): Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass & Bioenergy* 26; 4; S. 389-399.
- Hansen, K.H.; Angelidaki, I.; Ahring, B.K. (1999): Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Water Research* 33; 8; S. 1805-1810.
- Hashimoto, A.G. (1982): Methane from cattle waste: Effects of temperature, hydraulic retention time, and influent substrate concentration on kinetic parameter K. *Biotechnology and Bioengineering* 24; S. 2039-2052.
- Hashimoto, A.G. (1983): Thermophilic and mesophilic anaerobic fermentation of swine manure. *Agricultural Wastes* 6; 3; S. 175-191.
- Hashimoto, A.G. (1984): Methane from swine manure - effect of temperature and influent substrate concentration on kinetic parameter (k). *Agricultural Wastes* 9; 4; S. 299-308.
- Hashimoto, A.G.; Varel, V.H.; Chen, Y.R. (1981): Ultimate methane yield from beef cattle manure - effect of temperature, ration constituents, antibiotics and manure age. *Agricultural Wastes* 3; 4; S. 241-256.

- Hassan, E.A. (2003): Biogas production from forage and sugar beets: process control and optimization; ecology and economy. Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft (MEG) 412; 170 S.
- Heiermann, M.; Mähnert, P.; Linke, B. (2003): Biogas aus Gras - Bewertung der Gräser zur Biogasgewinnung. In: Grünlandaufwüchse ohne Wiederkäuer verwerten? Schriftenreihe Deutscher Grünlandverband e.V. Heft 5; Berlin; S. 42-52.
- Heiermann, M.; Plöchl, M. (2004): Biogas aus Pflanzen - Ergebnisse von Gärversuchen. In: Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Tagungsband zur 10. Internationalen Fachtagung 2004; S. 79-84.
- Heiermann, M.; Schelle, H.; Plöchl, M. (2002): Biogaspotenziale pflanzlicher Kosubstrate. Bornimer Agrartechnische Berichte 32; S. 19-26.
- Heinze, U.; Rockmann, G.; Sichtung, J. (2000): Energetische Verwertung von Biogas. Bauen für die Landwirtschaft Biogas 3; S. 25-29.
- Helffrich, D.; Oechsner, H. (2003): Hohenheimer Biogasertragstest. Agrartechnische Forschung 9; 3; S. 27-30.
- Heo, N.H.; Park, S.C.; Lee, J.S.; Kang, H.; Park, D.H. (2003): Single-stage anaerobic codigestion for mixture wastes of simulated Korean food waste and waste activated sludge. Applied Biochemistry and Biotechnology 105; S. 567-579.
- Hill, D.T. (1983): Simplified monod kinetics of methane fermentation of animal wastes. Agricultural Wastes 5; 1; S. 1-16.
- Hill, D.T.; Taylor, S.E.; Grift, T.E. (2001): Simulation of low temperature anaerobic digestion of dairy and swine manure. Bioresource Technology 78; 2; S. 127-131.
- Hill, D.T.; Tollner, E.W.; Holmberg, R.D. (1983): The kinetics of inhibition in methane fermentation of swine manure. Agricultural Wastes 5; 2; S. 105-123.
- Hobson, P.N. (1983): The kinetics of anaerobic digestion of farm wastes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, B-Biotechnology 33; 1; S. 1-20.
- Hobson, P.N. (1985): A model of anaerobic bacterial degradation of solid substrates in a batch digester. Agricultural Wastes 14; 4; S. 255-274.
- Hopfner-Sixt, K.; Amon, T.; Bodiroza, V.; Kryvoruchko, V.; Milovanovic, D.; Zollitsch, W.; Boxberger, J. (2006): Biogaserzeugung aus agrarischen Rohstoffen - Kennwerte zur stofflichen und energetischen Bewertung. Landtechnik 61; 3; S. 148-149.
- Husain, A. (1998): Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion - A selected review. Biomass & Bioenergy 14; 5-6; S. 561-571.
- Imhoff, K.; Imhoff, K.R. (1999): Taschenbuch der Stadtentwässerung. 29. überarb. Aufl.; Oldenbourg Wissenschaftsverlag; München; 472 S.

- Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (2006): Studie Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V (Hrsg.); Leipzig; 199 S.
- Jäkel, K.; Wanka, U.; Albert, E. (2002): Wie aus dem Gärrest "Edelgülle" wird. In: Biogas - Strom aus Gülle und Biomasse; top agrar Fachbuch; S. 74-77.
- Jäkel, K. (2000): Grundlagen der Biogasproduktion. Bauen für die Landwirtschaft - Biogas 3; 37; S. 3-7.
- Jeong, H.S.; Suh, C.W.; Lim, J.L.; Lee, S.H.; Shin, H.S. (2005): Analysis and application of ADM1 for anaerobic methane production. Bioprocess and Biosystems Engineering 27; 2; S. 81-89.
- Jeyaseelan, S. (1997): A simple mathematical model for anaerobic digestion process. Water Science and Technology 35; 8; S. 185-191.
- Kaiser, F.; Diepolder, M.; Eder, J.; Hartmann, S.; Prestele, H.; Gerlach, R.; Ziehfrend, G.; Gronauer, A. (2004): Biogaserträge verschiedener nachwachsender Rohstoffe. Landtechnik 59; 4; S. 224-225.
- Kang, H.; Weiland, P. (1993): Ultimate anaerobic biodegradability of some agro-industrial residues. Bioresource Technology 43; 2; S. 107-111.
- Kaparaju, P.; Luostarinen, S.; Kalmari, E.; Kalmari, J.; Rintala, J. (2002): Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch-scale and farm-scale evaluation. Water Science and Technology 45; 10; S. 275-280.
- Kashyap, D.R.; Dadhich, K.S.; Sharma, S.K. (2003): Biomethanation under psychrophilic conditions: a review. Bioresource Technology 87; 2; S. 147-153.
- Kausch, J.; Fischer, K. (2006): Vergärung von Silage in befahrbaren Boxenfermentern. Landtechnik 61; 1; S. 28-29.
- Kern, J. (2006): Stoff- und Energieströme. In: Jahresbericht des ATB 2005; Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V (Hrsg.); Potsdam; S. 10-11.
- Keymer, U. (2006): Wirtschaftlichkeit landwirtschaftlicher Biogasanlagen. AG 2.1-BG\_04; LfL Agrarökonomie; <http://www.hero-hessen.de/texte/BayLananLawi.pdf>.
- Keymer, U.; Reinhold, G. (2004): Grundsätze bei der Projektplanung. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Leipzig; S. 182-209.
- Kirchgeßner, M. (1997): Tierernährung. 10. Aufl.; VerlagsUnion Agrar; Frankfurt (Main); 582 S.
- Klocke, M.; Mähnert, P.; Mundt, K.; Souidi, K.; Linke, B. (2006): Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate. Systematic and Applied Microbiology 30; 2; S. 139-151

- Köttner, M. (2000): Wenn die Biogasanlage plötzlich streikt. Biogas, top agrar extra; S. 64-66.
- Krieg, A. (2000): Vom Futterwert auf den Gasertrag schließen. Biogas, top agrar extra; S. 62-63.
- Kroiss, H. (1986): Anaerobe Abwasserreinigung. In: Wiener Mitteilungen Wasser, Abwasser, Gewässer 62; Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, Technische Universität Wien (Hrsg.); Wien; 134 S.
- Kryvoruchko, V. (2004): Minderung klimarelevanter Emissionen aus der landwirtschaftlichen Milchviehhaltung. Universität für Bodenkultur Wien
- Lay, J.J.; Li, Y.Y.; Noike, T. (1998): The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes. Water Environment Research 70; 5; S. 1075-1082.
- Lemmer, A.; Oechsner, H. (2001a): Kofermentation von Gras und Silomais. Landtechnik 56; 6; S. 412-413.
- Lemmer, A.; Oechsner, H. (2001b): Kofermentation von Grüngut. In: Tagungsband zum 3. Graskraft-Seminar; Stuttgart-Hohenheim; S. 21-27.
- Lepisto, R.; Rintala, J. (1999): Kinetics and characteristics of 70 degrees C, VFA-grown, UASB granular sludge. Applied Microbiology and Biotechnology 52; 5; S. 730-736.
- Linke, B. (1997): A model for anaerobic digestion of animal waste slurries. Environmental Technology 18; 8; S. 849-854.
- Linke, B. (2003a): Biogas aus Energiepflanzen. Agrartechnische Forschung 9; 5; S. 78-82.
- Linke, B. (2003b): Biogas aus Energiepflanzen. Landtechnik 58; 5; S. 316-317.
- Linke, B.; Heiermann, M.; Grundmann, P.; Hertwig, F. (2003): Grundlagen, Verfahren und Potenzial der Biogasgewinnung im Land Brandenburg. In: Biogas in der Landwirtschaft - Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg; 2. überarb. Aufl.; Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg (Hrsg.); Potsdam; S. 10-23.
- Linke, B.; Heiermann, M.; Mumme, J. (2006): Ergebnisse aus den wissenschaftlichen Begleitungen der Pilotanlagen Pirow und Clausnitz. In: Trockenfermentation - Stand der Entwicklungen und weiterer F+E-Bedarf; Gülzower Fachgespräche Band 24; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Gülzow; S. 112-130.
- Linke, B.; Kalisch, H. (1983): Zur Ermittlung kinetischer Parameter bei der anaeroben Gülleaufbereitung. In: Tag.-Ber. der Akad. Landwirtsch.-Wiss. DDR 211; Institut für Düngungsforschung Leipzig-Potsdam der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR (Hrsg.); S. 177-184.

- Linke, B.; Mähnert, P. (2005a): Biogasgewinnung aus Rindergülle und nachwachsenden Rohstoffen - Einfluss der Belastung des Fermenters. *Agrartechnische Forschung* 11; 5; S. 125-132.
- Linke, B.; Mähnert, P. (2005b): Einfluss der Raumbelastung auf die Gasausbeute von Gülle und Nachwachsenden Rohstoffen. In: *Biogas - Nachwachsende Rohstoffe*, Tagungsband zur 14. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V.; Nürnberg; S. 33-46.
- Linke, B.; Mumme, J.; Vollmer, G.-R.; Walte, A. (2005): Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 46; S. 35-83.
- Linke, B.; Schelle, H. (2000): Solid State Anaerobic Digestion of Organic Wastes. *AgEng Warwick 2000*; Paper Number 00-AP-025; S. 1-10.
- Linke, B.; Schelle, H. (2001): Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen. In: *Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Tagungsband zur 7. Internationalen Fachtagung 2001; S. 81-86.
- Linke, B.; Vollmer, G.-R. (2002): Kofermentation: Gemeinsame Vergärung von Gülle und pflanzlichen Biomassen in kontinuierlichen Laborversuchen. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 32; S. 31-37.
- Mata-Alvarez, J.; Mace, S.; Llabres, P. (2000): Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 74; 1; S. 3-16.
- Matthias, J. (2000): Mit Energiepflanzen den Gasertrag steigern. *Biogas, top agrar extra*; S. 56-60.
- Matthias, J. (2002): Energiepflanzen steigern den Gasertrag. In: *Biogas - Strom aus Gülle und Biomasse*; top agrar Fachbuch; S. 86-89.
- Mähnert, P.; Heiermann, M.; Plöchl, M.; Schelle, H.; Linke, B. (2002a): Verwertungsalternativen für Grünlandbestände. *Landtechnik* 57; 5; S. 260-261.
- Mähnert, P.; Schelle, H.; Heiermann, M. (2002b): Futtergräser als Kosubstrat für die Biomethanisierung. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 32; S. 23-32.
- Märkl, H.; Friedmann, H. (2006): Biogasproduktion. In: *Angewandte Mikrobiologie*; Antranikian (Hrsg.); Springer-Verlag; Berlin Heidelberg; S. 459-487.
- Misi, S.N.; Forster, C.F. (2001): Batch co-digestion of multi-component agro-wastes. *Bioresource Technology* 80; 1; S. 19-28.
- Mitterleitner, H.; Hoffmann, M. (2000): Die Stärken und Schwächen der einzelnen Gärssysteme. *Biogas, top agrar extra*; S. 19-20.
- Moletta, R.; Verrier, D.; Albagnac, G. (1986): Dynamic modeling of anaerobic digestion. *Water Research* 20; 4; S. 427-434.

- Moller, H.B.; Sommer, S.G.; Ahring, B.K. (2004): Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass & Bioenergy* 26; 5; S. 485-495.
- Morar, M.; Oechsner, H. (2002): Experiments regarding the anaerobic digestion of distillery wastes. *AgEng Budapest 2002*; Paper Number 02-SE-008; 8 S.
- Mosche, M.; Jordening, H.J. (1999): Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. *Water Research* 33; 11; S. 2545-2554.
- Mukengele, M.; Brule, M.; Oechsner, H. (2006): Einfluss der Substratmischung aus Energiepflanzen auf Abbaukinetik und Methanertrag. *Landtechnik* 61; 1; S. 26-27.
- Neumann, H. (2005): Energiemais: Sorte, Saat- und Schnittzeitpunkt bestimmen den Methanertrag. *energie pflanzen* 2005; 1; S. 16-17.
- Oechsner, H. (2000): Erfahrungen mit Biogasanlagen in Baden-Württemberg - Anlagenbau, Kosubstrateinsatz, Biogasnutzung. *Bauen für die Landwirtschaft Biogas* 3; S. 16-19.
- Oechsner, H.; Lemmer, A. (2002): Gras vergären: Eine Alternative für Restgrünland? In: *Biogas - Strom aus Gülle und Biomasse*; top agrar Fachbuch; S. 92-96.
- Oechsner, H.; Lemmer, A. (2003): Gras ist nicht gleich Gras beim Einsatz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. In: *Biogas - eine Bioenergie mit Zukunft*; Tagungsband zum 9. Thüringer Bioenergietag; 6; S. 45-51.
- Oechsner, H.; Lemmer, A.; Neuberg, C. (2003): Feldfrüchte als Gärsubstrat in Biogasanlagen. *Landtechnik* 58; 3; S. 146-147.
- Pavlostathis, S.G.; Giraldogomez, E. (1991): Kinetics of anaerobic treatment - A critical review. *Critical Reviews in Environmental Control* 21; 5-6; S. 411-490.
- Plöchl, M. (2003): Technische Nutzung von Biogas. In: *Biogas in der Landwirtschaft - Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg*; 2. überarb. Aufl.; Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg (Hrsg.); Potsdam; S. 24-28.
- Plöchl, M.; Heiermann, M.; Linke, B.; Schelle, H. (2001): Wieviel Strom bringen Pflanzen? *Neue Landwirtschaft* 2001; 3; S. 42-45.
- Prochnow, A.; Heiermann, M.; Drenckhan, A.; Schelle, H. (2005): Seasonal pattern of biomethanation of grass from landscape management. *CIGR Ejournal* 7; EE 05 011; S. 1-15.
- Puchas, K. (2006): Stand der Technik bei der Nawaro-Vergärung. <http://energytech.at>.
- Radke, D. (2000): Untersuchungen zur Verbesserung der biochemischen Umsatzrate lignocellulosehaltiger organischer Abfälle. In: *Abfall, Recycling, Altlasten* 20, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V.; Dohmann, H. (Hrsg.); Aachen; 224 S.



- Rao, M.S.; Singh, S.P. (2004): Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation. *Bioresource Technology* 95; 2; S. 173-185.
- Reinhold, G. (2005): Fermentation. In: Tagungsband zum Innovationsforum Netzwerk Biogas an der Fachhochschule Nordhausen; S. 56-61.
- Reinhold, G. (2006): Masse- und Trockensubstanzbilanz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. <http://redaktion.dlv.de/redaktion/grafiken/1700/Biogasgewicht3.pdf>.
- Rilling, N. (2001): Wirtschaftlichkeit der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen. In: Biogas - mit neuer Energie Ressourcen schonen, Tagungsband zur 10. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V.; S. 38-43.
- Roschke, M. (2003): Verwertung der Gärrückstände. In: Biogas in der Landwirtschaft - Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg; 2. überarb. Aufl.; Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg (Hrsg.); Potsdam; S. 29-33.
- Rugen, A. (2005): Erfahrungen aus dem Betrieb einer reinen NawaRo-Anlage. In: Biogas – Nachwachsende Rohstoffe, Neue Wege für die Landwirtschaft, Tagungsband zur 14. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V.; Nürnberg; S. 47-53.
- Rückauf, H.; Linke, B.; Vollmer, R. (1988): Kinetik des anaeroben Abbaus von organischen Abprodukten zu Biogas. *Chem.-Ing.-Tech.* 60; 11; S. 914-915.
- Safley, L.M.; Westerman, P.W. (1990): Psychrophilic anaerobic digestion of animal manure - proposed design methodology. *Biological Wastes* 34; 2; S. 133-148.
- Safley, L.M.; Westerman, P.W. (1994): Low temperature digestion of dairy and swine manure. *Bioresource Technology* 47; 2; S. 165-171.
- Sanchez, E.; Boria, R.; Travieso, L.; Martin, A.; Colmenarejo, M.F. (2005): Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. *Bioresource Technology* 96; 3; S. 335-344.
- Sanchez, E.; Weiland, P.; Travieso, L. (1992): Effect of the hydraulic retention time on the anaerobic biofilm reactor efficiency applied to screened cattle waste treatment. *Biotechnology Letters* 14; 7; S. 635-638.
- Sanders, W.T.M.; Geerink, M.; Zeeman, G.; Lettinga, G. (2000): Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology* 41; 3; S. 17-24.
- Schattauer, A.; Weiland, P. (2004a): Beschreibung ausgewählter Substrate. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Leipzig; S. 86-96.
- Schattauer, A.; Weiland, P. (2004b): Grundlagen der anaeroben Fermentation. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Leipzig; S. 25-35.

- Schattner, S.; Gronauer, A. (2000): Methanbildung verschiedener Substrate - Kenntnisstand und offene Fragen. In: Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial, Gülzower Fachgespräche Band 15; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Weimar; S. 28-38.
- Schäfer, W.; Teye, F.; Evers, L. (2005): Zweistufige kontinuierliche Festmistvergärung auf dem landwirtschaftlichen Betrieb. Landtechnik 60; 6; S. 338-339.
- Scherer, P.A.; Dobler, S.; Rohardt, S.; Loock, R. (2003): Continuous biogas production from fodder beet silage as sole substrate. Water Science and Technology 48; 4; S. 229-233.
- Schertler, C.; Kübler, H. (1996): Gärtest zur Bestimmung des Biogasertragspotentials. Entsorgungspraxis 14; 9; S. 33-36.
- Schlattmann, M.; Speckmaier, M.; Gronauer, A. (2005): Entwicklung eines Datenbanksystems zur Auswertung von Biogasversuchen - Datenmanagement und Quantifizierung methodischer Effekte. Agrartechnische Forschung 11; 6; S. 162-174.
- Schlattmann, M.; Speckmaier, M.; Gronauer, A. (2004): Biogas-Gärtests in verschiedenen Fermentertypen. Landtechnik 59; 6; S. 338-339.
- Schnell, R. (2003): Strom und Wärme über Biogas aus Getreideganzpflanzen. In: Tagungsband zum 6. Graskraft-Seminar; Emsteck; S. 43-48.
- Scholwin, F.; Weidele, T.; Gattermann, H. (2004a): Gasaufbereitung und Verwertungsmöglichkeiten. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Leipzig; S. 97-115.
- Scholwin, F.; Weidele, T.; Gattermann, H.; Schattauer, A.; Weiland, P. (2004b): Anlagentechnik der Biogasbereitstellung. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Leipzig; S. 36-85.
- Schumacher, B.; Böhm, C.; Oechsner, H. (2006): Welchen Energiemais wann ernten für die Biogasgewinnung? Landtechnik 61; 2; S. 84-85.
- Sedlmeier, J.; Maciejczyk, M. (2003): Bewertung von Nawaros am Beispiel von Getreide und Silomais. BIOGAS Journal 2003; 2; S. 14-15.
- Sharma, S.K.; Mishra, I.M.; Sharma, M.P.; Saini, J.S. (1988): Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. Biomass 17; 4; S. 251-263.
- Shin, H.S.; Song, Y.C. (1995): A model for evaluation of anaerobic degradation characteristics of organic waste - focusing on kinetics, rate-limiting step. Environmental Technology 16; 8; S. 775-784.
- Siegrist, H.; Renggli, D.; Gujer, W. (1993): Mathematical modeling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. Water Science and Technology 27; 2; S. 25-36.

- Siegrist, H.; Vogt, D.; Garcia-Heras, J.L.; Gujer, W. (2002): Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environmental Science & Technology* 36; 5; S. 1113-1123.
- Simeonov, I.; Momchev, V.; Grancharov, D. (1996): Dynamic modeling of mesophilic anaerobic digestion of animal waste. *Water Research* 30; 5; S. 1087-1094.
- Simeonov, I.S. (1999): Mathematical modeling and parameters estimation of anaerobic fermentation processes. *Bioprocess Engineering* 21; 4; S. 377-381.
- Speckmaier, M.; Schlattmann, M.; Metzner, T.; Gronauer, A. (2005): Bestimmung des Biogasertrags aus Co-Substraten im diskontinuierlichen Durchflussverfahren. *Landtechnik* 60; 6; S. 340-341.
- Stewart, D.J.; Bogue, M.J.; Badger, D.M. (1984): Biogas production from crops and organic wastes. 2. Results of continuous digestion tests. *New Zealand Journal of Science* 27; 3; S. 285-294.
- Strik, D.P.B.T.; Domnanovich, A.M.; Holubar, P. (2006): A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage. *Process Biochemistry* 41; 6; S. 1235-1238.
- Tentscher, W.; Dumsch, C. (2003): Energie- und Ökobilanzen von Energiepflanzen zur Biogaserzeugung. *energie pflanzen* 2003; 5; S. 6-10.
- Vavilin, V.A.; Lokshina, L.Y. (1996): Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity. *Bioresource Technology* 57; 1; S. 69-80.
- VDI (2006): Vergärung organischer Stoffe. VDI-Richtlinie 4630, Handbuch Energietechnik; Verein deutscher Ingenieure (Hrsg.); Düsseldorf; 48 S.
- Veeken, A.; Hamelers, B. (1999): Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology* 69; 3; S. 249-254.
- Vollmer, C.-R. (2000): Erfahrungen mit anaeroben Anlagen. *Brandenburgische Umwelt Berichte (BUB)* 6; S. 207-213.
- Wandrey, C.; Aivasidis, A. (1983): continuous anaerobic digestion with *methanosarcina barkeri*. *Annals of the New York Academy of Sciences* 413; DEC; S. 489-500.
- Weiland, P.; Hassan, E.A. (2001): Untersuchungen zur Vergärung von Futterrüben-silage. *Forschungsbericht BLE-AZ 99UM031*; Braunschweig; 58 S.
- Weiland, P. (2000): Stand und Perspektiven der Biogasnutzung und -erzeugung in Deutschland. In: *Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial*, Gülzower Fachgespräche Band 15; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Weimar; S. 8-27.
- Weiland, P. (2001): Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate. In: *Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven*, VDI-Bericht 1620; Düsseldorf; S. 19-32.

- Weiland, P. (2003a): Biologie der Biogaserzeugung. In: Tagungsband ZNR Biogastagung; Bad Sassendorf-Ostinghausen; 23 S.
- Weiland, P. (2003b): Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109; 1-3; S. 263-274.
- Weiland, P. (2003c): Stand der Biogastechnologie, die Rahmenbedingungen und die perspektivischen Entwicklungen. In: Biogas - eine Bioenergie mit Zukunft, Landwirtschaft und Landschaftspflege, Tagungsband zum 9. Thüringer Bioenergiesymposium; Heft 6; S. 13-23.
- Wesolowski, S.; Ferchau, E.; Pötke, W. (2004): Der effektive Einsatz von Cosubstraten in Biogasanlagen. In: Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Tagungsband zur 10. Internationalen Fachtagung 2004; S. 85-94.
- Wiebking, K. (2000): Die Zukunft hat erst begonnen ... Biogas, *top agrar extra*; S. 67-70.
- Wittmaier, M.; Schulken, L.; Würdemann, H. (2002): Co-Vergärung von organischen Stoffen - Sind die Gärrückstände zukünftig noch landwirtschaftlich zu verwerten? In: Tagungsband zum 5. Dialog Abfallwirtschaft M-V; S. 107-126.
- Witty, W.; Märkl, H. (1986): Process engineering aspects of methanogenic fermentation on the example of fermentation of *Penicillium mycelium*. *Ger.-Chem.-Eng* 9; S. 238-245.
- Yadvika; Santosh; Sreekrishnan, T.R.; Kohli, S.; Rana, V. (2004): Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - a review. *Bioresource Technology* 95; 1; S. 1-10.
- Zelic, B.; Vasic-Racki, D.; Wandrey, C.; Takors, R. (2004): Modeling of the pyruvate production with *Escherichia coli* in a fed-batch bioreactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 26; 4; S. 249-258.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus (nach SCHATTAUER & WEILAND 2004B) .....	4
Abb. 2: Schema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit Kofermentation (nach LINKE ET AL. 2003) .....	8
Abb. 3: Verwendungsmöglichkeiten von Biogas (nach WEILAND 2000) .....	9
Abb. 4: Hemmung der Methanbildung durch Schwefelwasserstoff (WEILAND 2003A nach KROISS 1986).....	22
Abb. 5: Hemmung der Methanbildung durch flüchtige Carbonsäuren (WEILAND 2003A nach KROISS 1986).....	23
Abb. 6: Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Hemmwirkung von Ammonium-Stickstoff (WEILAND 2003A nach KROISS 1986).....	24
Abb. 7: Schematische Darstellung und Foto eines Batch-Versuchs .....	37
Abb. 8: Schematische Darstellung und Foto der kontinuierlich betriebenen Laboranlage .....	38
Abb. 9: Grund- und Bemessungsparameter im kontinuierlichen Biogasprozess (nach LINKE ET AL. 2003) .....	58
Abb. 10: Biogas-Summenkurven aus Batch-Versuchen mit gefrorener und frischer Maissilage, Rübensilage, Roggen-GPS und Rindergülle .....	60
Abb. 11: Graphische Einordnung der Versuchsergebnisse in Literaturangaben zu Biogas- und Methanausbeuten aus Maissilage im Batch-Versuch.....	63
Abb. 12: Spezifische Biogasrate $r_s$ , Biogas-Summenkurve $y$ und Zeitpunkt des erfüllten Abbruchkriteriums nach VDI-Richtlinie $t_{\text{Grenz}}$ ausgewählter Batch-Versuche mit Mais-, Rüben-, Roggensilage und Rindergülle .....	64
Abb. 13: Spezifische Methanrate $r_{s-\text{CH}_4}$ und Methan-Summenkurve $y_{\text{CH}_4}$ ausgewählter Batch-Versuche mit Mais-, Rüben-, Roggensilage und Rindergülle .....	66
Abb. 14: oTS-Biogasausbeuten $y_B$ bei verschiedenen oTS-Anteilen aus NawaRos in der Mischung mit a) Rindergülle und b) Schweinegülle bei einer Raumbelastung von $3 \pm 0,25 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .....	76
Abb. 15: Nährstoffgehalte Phosphor, Eisen, Kupfer und Zink der Reaktorabläufe bei 1) mesophiler und 2) thermophiler Monovergärung von a) Maissilage, b) Rübensilage, c) Roggen-GPS und d) Rindergülle.....	88
Abb. 16: oTS-Gehalt im Ablauf in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bei mesophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Monosubstrat und Kosubstrat mit 1) Rindergülle bzw. 2) Schweinegülle.....	93
Abb. 17: Fließkurven bei mesophiler (35°C) und thermophiler (55°C) Monovergärung von Maissilage auf Basis von Rindergülle bei geringer und hoher Raumbelastung $B_R$ . Messung bei a) 20°C und b) Prozesstemperatur (35°C bzw. 55°C) .....	94
Abb. 18: Scheinviskosität des Reaktorablaufs in Abhängigkeit vom TS-Gehalt bei meso- und thermophiler Vergärung von Maissilage als Monosubstrat und Kosubstrat mit Rindergülle sowie reiner Rindergülle .....	95

Abb. 19: Zusammenhang zwischen Biogasausbeute $y_B$ und Ablaufkonzentration $c_A$ in Bezug auf maximale Biogasausbeute $y_{\max}$ und Zulaufkonzentration $c_0$ .....	98
Abb. 20: Beziehung zwischen Raumbelastung $B_R$ , mittlerer Verweilzeit $t_m$ und Substratkonzentration $c_0$ .....	101
Abb. 21: Hemmfaktoren pH-Wert, organische Säuren und Propionsäure mit Kurvenanpassungen $y_i$ in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bei mesophiler Monovergärung von Maissilage mit $\bar{y}$ als Mittelwert der pH-Werte bis $B_R=3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .....	102
Abb. 22: oTS-Biogasausbeuten $y_B$ bei mesophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ .....	104
Abb. 23: oTS-Biogasausbeuten $y_B$ bei mesophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Schweinegülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ .....	107
Abb. 24: oTS-Biogasausbeuten $y_B$ bei mesophiler Vergärung von Mais-, Rüben- und Roggensilage als Monosubstrat sowie reiner Gülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bis $B_{R,k}$ bei Versuchen mit Impfgülle auf Basis von a) Rindergülle und b) Schweinegülle .....	108
Abb. 25: oTS-Biogasausbeuten $y_B$ bei thermophiler Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ .....	109
Abb. 26: oTS-Biogasausbeuten $y_B$ bei thermophiler Vergärung von Mais-, Rüben- und Roggensilage als Monosubstrat sowie reiner Gülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bis $B_{R,k}$ bei Versuchen mit Impfgülle auf Basis von a) Rindergülle und b) Schweinegülle .....	112
Abb. 27: oTS-Biogasausbeuten $y_B$ bei psychrophiler Vergärung von Maissilage als Monosubstrat und Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ .....	113
Abb. 28: Methan-Summenkurven $y_{CH_4}$ bei psychrophiler, mesophiler und thermophiler Vergärung von Maissilage im Batch-Verfahren .....	120
Abb. 29: oTS-Methanausbeuten $y_{CH_4}$ in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bei psychrophiler, mesophiler und thermophiler Vergärung von a) Maissilage als Monosubstrat und b) Rindergülle .....	120
Abb. 30: Kurvenanpassungen der oTS-Methanausbeuten $y_{CH_4}$ und Methanraten $r_{CH_4}$ in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ aus Mais-, Rüben- und Roggensilage als Monosubstrat und Rindergülle bei a) mesophiler und b) thermophiler Vergärung .....	122
Abb. 31: oTS-Ablaufkonzentration $c_A$ bei mesophiler Vergärung von NawaRos als Monosubstrat und Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ .....	131
Abb. 32: Von der maximal möglichen Biogasausbeute im Hauptreaktor erzielbarer Anteil $\eta_{HR}$ in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bei mesophiler Monovergärung von NawaRos und Rindergülle .....	132
Abb. 33: Anteil der im Haupt- und Nachgärreaktor erzielbaren Gasausbeute $\eta_{ges}$ in Abhängigkeit des Verhältnisses $V_{NR}/V_{HR}$ bei unterschiedlichen $\eta_{HR}$ .....	134
Abb. 34: Biogasraten im Nachgärreaktor $r_{NR}$ in Abhängigkeit der Raumbelastung im Hauptreaktor bei unterschiedlichen Verhältnissen $V_{NR}/V_{HR}$ .....	136

---

Abb. 35: Biogasausbeute $y_B$ und Biogasbildungsrate $r$ in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ .....	137
Abb. 36: Biogasausbeute $y_B$ und Biogasbildungsrate $r$ in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit $t_m$ .....	138
Abb. 37: Kosten und Gewinn einer Modell-Biogasanlage (Modell V nach KEYMER & REINHOLD 2004) bei der Monovergärung von Maissilage in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bei Substratkosten in Höhe von 27,30 € t <sup>-1</sup> FM .....	140
Abb. 38: Gesamtgewinn zweier Modell-Biogasanlagen in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ bei der Vergärung von NawaRos (Modelle nach KEYMER & REINHOLD 2004) .....	141

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Stöchiometrie des anaeroben Abbaus von Glucose (nach DENAC ET AL. 1988).....	5
Tab. 2: Einteilung der Verfahren zur Biogaserzeugung (nach SCHATTAUER & WEILAND 2004B) .....	7
Tab. 3: Zusammensetzung von Biogas (nach WEILAND 2000) .....	9
Tab. 4: Angaben zu Versuchsdauer, Bezugsgröße und Normierung bei Batch-Versuchen aus der Literatur.....	17
Tab. 5: Typische Hemmstoffe bei anaeroben Abbauprozessen (WEILAND 2001) .....	21
Tab. 6: Versuchsdaten zu den Batch-Versuchen .....	40
Tab. 7: Untersuchte Variablen bei der kontinuierlichen Vergärung .....	42
Tab. 8: Analysenergebnisse der eingesetzten Impfgüllen .....	49
Tab. 9: Lieferungen und Analysenergebnisse der am ATB eingesetzten Rindergüllen. Mittelwerte von n Proben mit Standardabweichung s.....	50
Tab. 10: Gemittelte Analysenergebnisse der an der BTN eingesetzten Schweinegüllen. Mittelwerte von n Proben .....	51
Tab. 11: Durchschnittliche Analysenergebnisse der NawaRos: pH-Wert sowie Gehalt an Trockensubstanz (TS), organischer TS (oTS), Ammonium-Stickstoff (NH <sub>4</sub> -N), Zucker, Rohprotein (XP), Rohfett (XL), Rohfaser (XF) und Säuren.....	54
Tab. 12: Literaturangaben zu Biogasausbeuten $y_B$ und Methanausbeuten $y_{CH_4}$ aus Mais-, Rüben- und Roggensilage bei Batch-Versuchen.....	62
Tab. 13: Parameter $y_{max}$ , b, c, Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und Bestimmtheitsmaß $R^2$ aus Kurvenanpassungen und daraus berechnete Werte $t_{Grenz}$ , $t_{90\%}$ sowie Methanausbeute $y_{CH_4}$ und Methangehalt $C_{CH_4}$ bei Batch-Versuchen 1 und 2 mit NawaRos und Gülle .....	63
Tab. 14: Parameter $y_{max}$ , Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und Bestimmtheitsmaß $R^2$ aus Kurvenanpassungen und die daraus berechneten Werte $t_{Grenz}$ , $t_{90\%}$ sowie Methanausbeute $y_{CH_4}$ und Methangehalt $C_{CH_4}$ bei Batch-Versuchen mit NawaRos (vgl. Tab. 6) .....	68
Tab. 15: Parameter $y_{max}$ , Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und Bestimmtheitsmaß $R^2$ aus Kurvenanpassungen und daraus berechnete Werte $t_{Grenz}$ , $t_{90\%}$ sowie Methanausbeute $y_{CH_4}$ und Methangehalt $C_{CH_4}$ bei Batch-Versuchen mit Rindergülle (RG) und Schweinegülle (SG) .....	72
Tab. 16: Anteile Methan CH <sub>4</sub> , Kohlendioxid CO <sub>2</sub> und Schwefelwasserstoff H <sub>2</sub> S im Biogas bei der Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Gülle (± Standardabweichung).....	79
Tab. 17: Gemittelte Analysenergebnisse pH-Wert, Ammonium-Stickstoff NH <sub>4</sub> -N und Gesamt-Stickstoff N <sub>ges</sub> der bei der kontinuierlichen Vergärung auf Basis von Rindergülle (RG) und Schweinegülle (SG) eingesetzten Einzelsubstrate .....	84



Tab. 18: Ergebnisse der Kurvenanpassungen bei der mesophilen Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Rinder- und Schweinegülle: Zulaufkonzentration $c_0$ , Dichte des Biogases $\rho_g$ , Bestimmtheitsmaß der Anpassung $R^2$ , maximale Biogasausbeute $y_{\max}$ und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k$ .....	105
Tab. 19: Ergebnisse der Kurvenanpassungen bei der thermophilen Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Rinder- und Schweinegülle: Zulaufkonzentration $c_0$ , Dichte des Biogases $\rho_g$ , Bestimmtheitsmaß der Anpassung $R^2$ , maximale Biogasausbeute $y_{\max}$ und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k$ .....	111
Tab. 20: Biogasausbeuten $y_B$ bzw. $y_{oS}$ und Methanausbeuten $y_{CH_4}$ bei der mesophilen Vergärung von NawaRos in Abhängigkeit von der Raumbelastung $B_R$ : Literaturangaben und eigene Berechnungen nach Gl. 32 und Gl. 43.....	115
Tab. 21: Gemittelte Gehalte an organischer Trockensubstanz (oTS), Milchsäure (MS) und sonstigen flüchtigen organischen Säuren (org. Sr.) zur Berechnung des Anteils der flüchtigen Substanzen $p_{fS}$ bezogen auf den Gehalt an oTS und des Quotienten $y_{oS}:y_{oTS}$ .....	125
Tab. 22: Biogasausbeute, Methangehalt und Methanausbeute von Inhaltsstoffen und NawaRos nach stöchiometrischen Berechnungen (Quellenangaben und eigene Berechnungen) .....	126
Tab. 23: Berechnete Biogas- und Methanpotentiale ausgewählter NawaRos auf Basis der Inhaltsstoffe Rohprotein XP, Rohfett XL, Rohfaser XF, Stickstofffreie Extraktstoffe NfE, dem oTS-Gehalt und den jeweiligen Verdauungsquotienten VQ (eigene Berechnung nach KRIEG 2000) .....	128
Tab. 24: Kennwerte und Kosten von NawaRo-Anlagen aus Modell-Rechnungen nach KEYMER & REINHOLD (2004).....	138
Tab. 25: Energiegehalt bei der Vergärung, Substratkonzentration und Produktionskosten gemäß <i>Kostenrechner Energiepflanzen</i> <sup>48</sup> von NawaRos .....	139

## Anhang

**Tab. A 1: Analysenergebnisse der Impfgüllen für Batch-Versuche**

Impfgülle für	pH [-]	TS [%]	oTS [% TS]	org. Sr. [g kg <sup>-1</sup> ]
Batch 1	8,1	3,8	66,0	2,1
Batch 2	8,1	3,0	59,8	0,8
Batch 3	7,9	2,7	58,0	4,5
Batch 4	8,0	2,3	55,9	1,8
Batch 5	8,1	3,8	60,5	2,4
Batch 6 mesophil	8,3	1,8	50,7	0,7
Batch 6 thermophil	7,7	3,9	66,3	3,8
Batch 7	8,9	2,6	58,6	1,9
Batch 8	8,4	2,9	60,0	1,8
Batch 9	--	11,2	71,2	--

**Tab. A 2: Analysenergebnisse der NawaRos für Batch-Versuche**

Batch	Substrat	TS [%]	oTS [% TS]	oTS [% FM]	pH [-]	NH <sub>4</sub> -N [g kg <sup>-1</sup> ]	Zucker [% TS]	XP [% TS]	XL [g kg <sup>-1</sup> ]	XF [% TS]	Säuren [g kg <sup>-1</sup> ]
<b>Maissilage</b>											
Batch 1	frisch	32,8	94,7	31,1	3,9	0,43	2,8	9,4	9,1	24,1	6,4
Batch 1	gefroren	30,1	95,0	28,6	3,8	0,33	0,5	8,1	7,8	23,0	5,2
Batch 3	aus Fehrbellin	35,0	96,4	33,7	3,7	0,36	1,8	7,8	12,0	18,6	2,9
Batch 3	aus Groß Kreutz	35,2	95,6	33,6	4,4	0,43	1,6	7,6	11,1	19,9	3,9
Batch 3	aus Nordhausen	32,4	95,5	31,0	3,8	0,34	4,0	6,2	11,9	25,0	3,5
Batch 3	aus Oehna	22,1	96,5	21,3	3,8	0,17	0,6	7,3	7,4	21,7	3,6
Batch 6	für kont. Vers.	33,8	95,2	32,2	3,5	0,38	4,4	11,3	9,1	30,6	-
Batch 8	für kont. Vers.	29,1	95,6	27,9	3,3	-	-	-	-	-	-
Batch 9	für kont. Vers.	31,7	95,0	30,1	-	-	-	-	-	-	-
<b>Rübensilage</b>											
Batch 1	frisch und gefr.	7,8	92,9	7,3	3,8	0,17	41,5	6,3	0,4	6,5	8,2
Batch 6	für kont. Vers.	12,2	90,9	11,1	3,5	0,35	27,5	12,6	1,1	8,0	7,5
Batch 8	für kont. Vers.	10,0	88,8	8,9	3,4	0,32	20,0	15,6	0,8	9,0	10,7
Batch 9	für kont. Vers.	13,1	92,4	12,1	-	-	-	-	-	-	-
<b>Roggen-GPS</b>											
Batch 1	frisch	22,8	90,3	20,6	4,6	1,77	0,6	9,4	7,3	33,5	14,9
Batch 1	gefroren	21,7	88,8	19,3	4,9	2,39	0,6	10,0	8,3	34,4	17,9
Batch 4	aus Dolgelin 03	44,3	91,7	40,7	3,8	0,92	3,9	10,4	11,7	25,3	5,0
Batch 4	aus Dolgelin 04	29,0	93,8	27,2	3,8	0,30	1,1	9,6	7,7	39,7	10,6
Batch 4	Liessow frisch	22,3	89,4	19,9	4,6	1,94	0,7	10,6	8,8	35,9	16,3
Batch 4	Liessow gefr.	21,7	88,4	19,2	4,7	2,51	0,7	12,3	8,9	23,4	18,7
Batch 6	für kont. Vers.	23,4	88,1	20,6	4,4	0,89	1,7	11,8	7,0	38,9	5,1
Batch 8	für kont. Vers.	24,7	85,4	21,1	4,6	1,8	0,3	9,8	8,4	36,6	3,4
Batch 9	für kont. Vers.	23,3	89,7	20,9	-	-	-	-	-	-	-

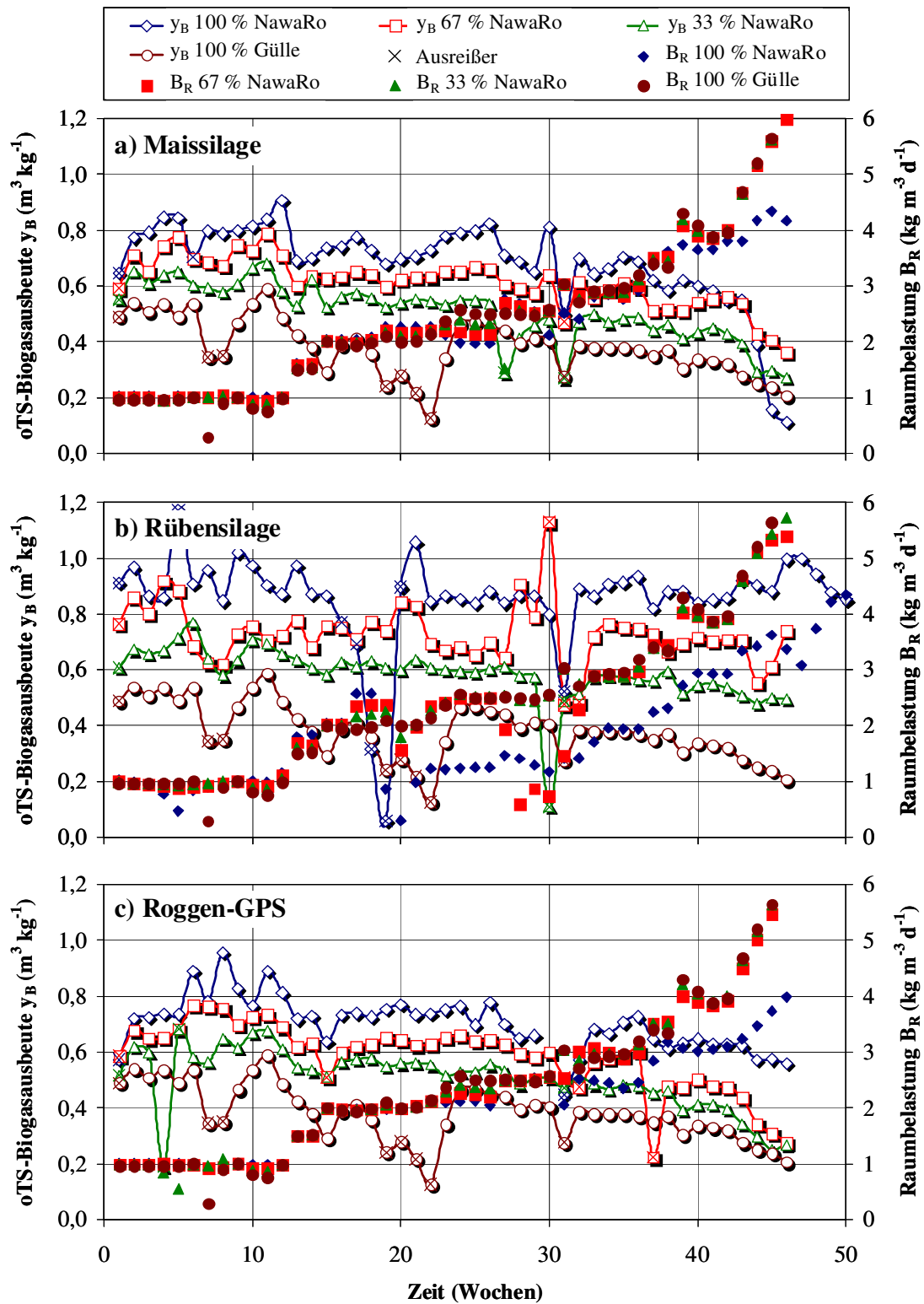


Abb. A 1: Raumbelastungen  $B_R$  und oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  aus den NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle im Zeitverlauf, mesophile Vergärung

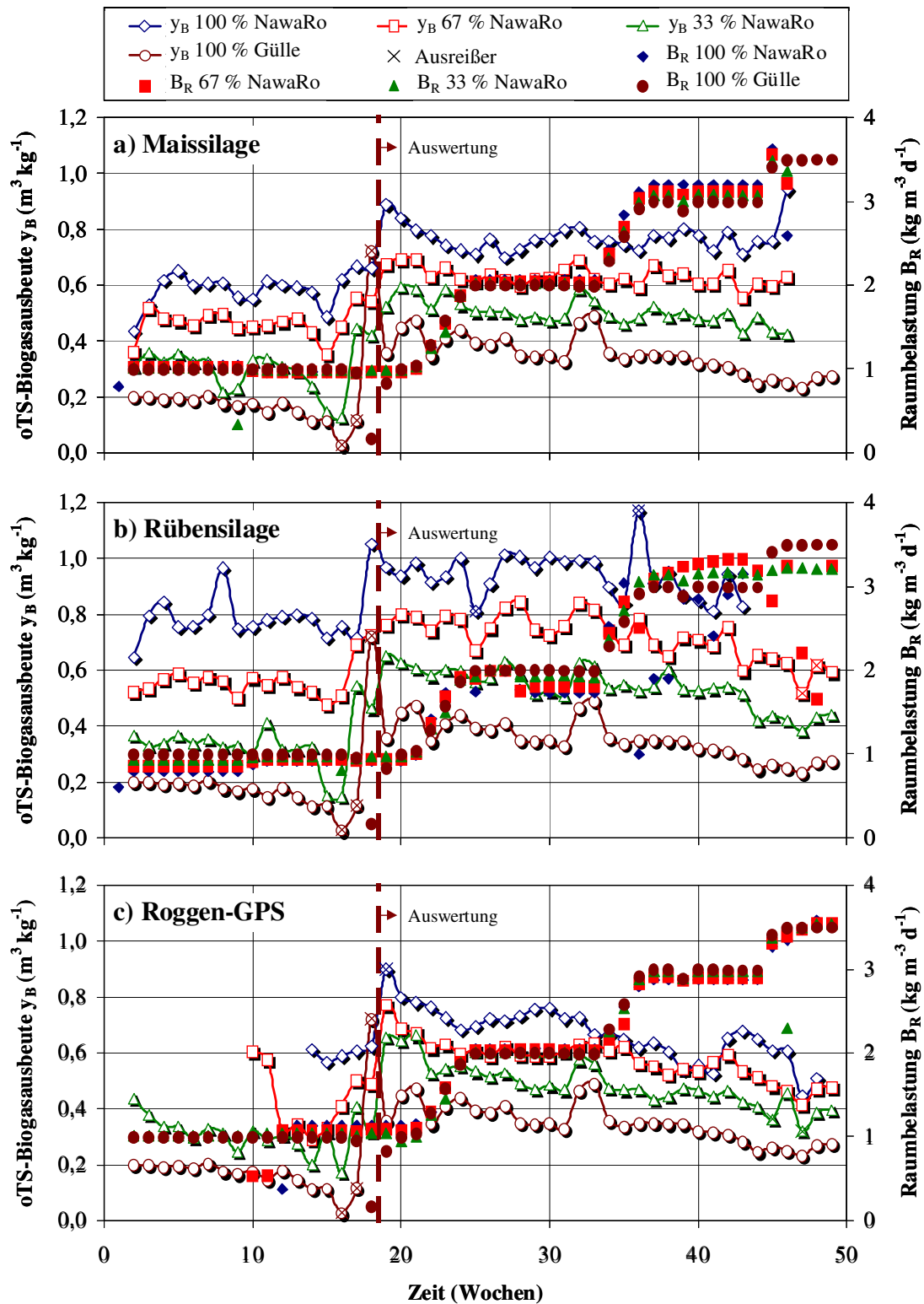


Abb. A 2: Raumbelastungen  $B_R$  und oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  aus den NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Schweinegülle im Zeitverlauf, mesophile Vergärung

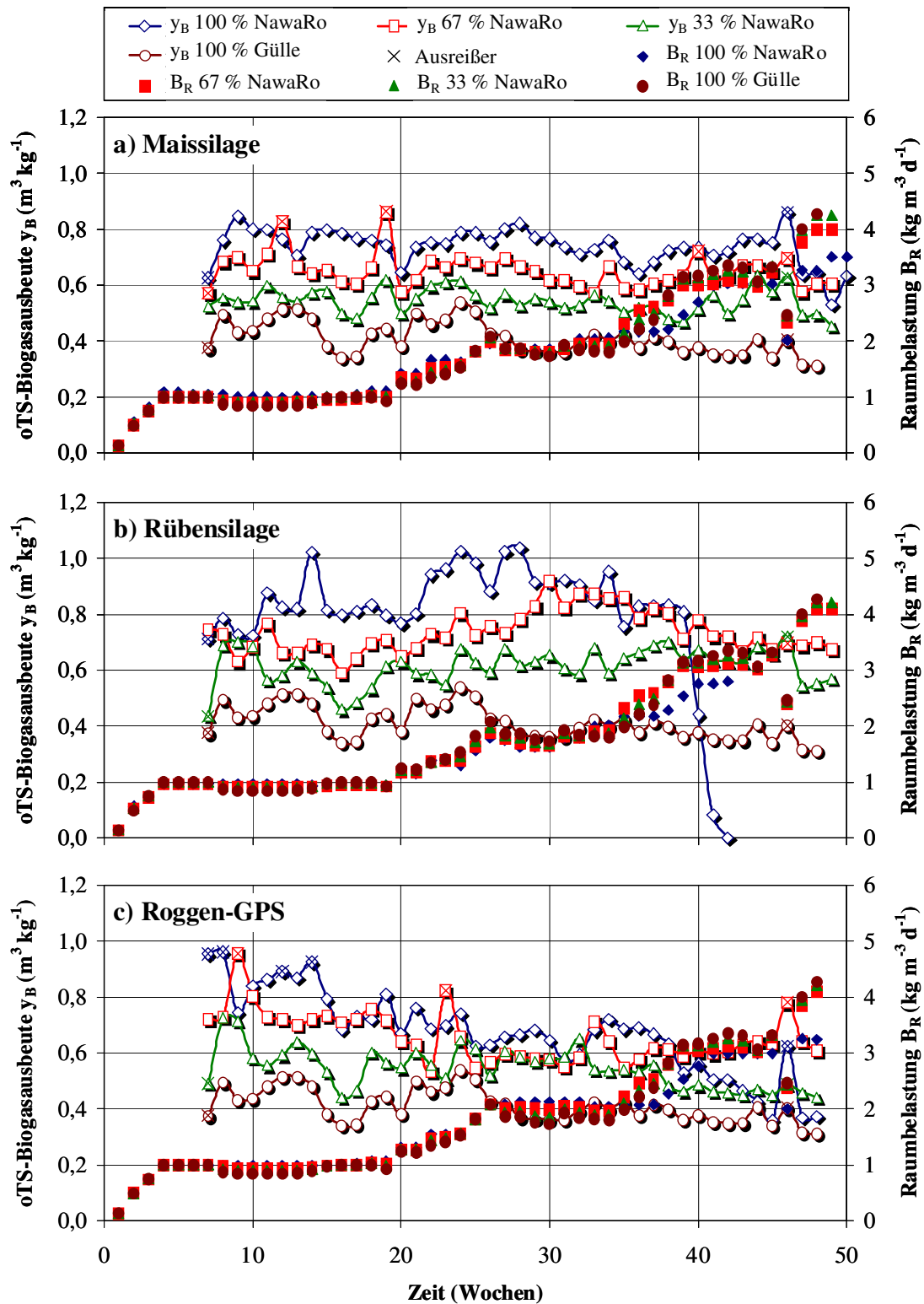


Abb. A 3: Raumbelastungen  $B_R$  und oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  aus den NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle im Zeitverlauf, thermophile Vergärung

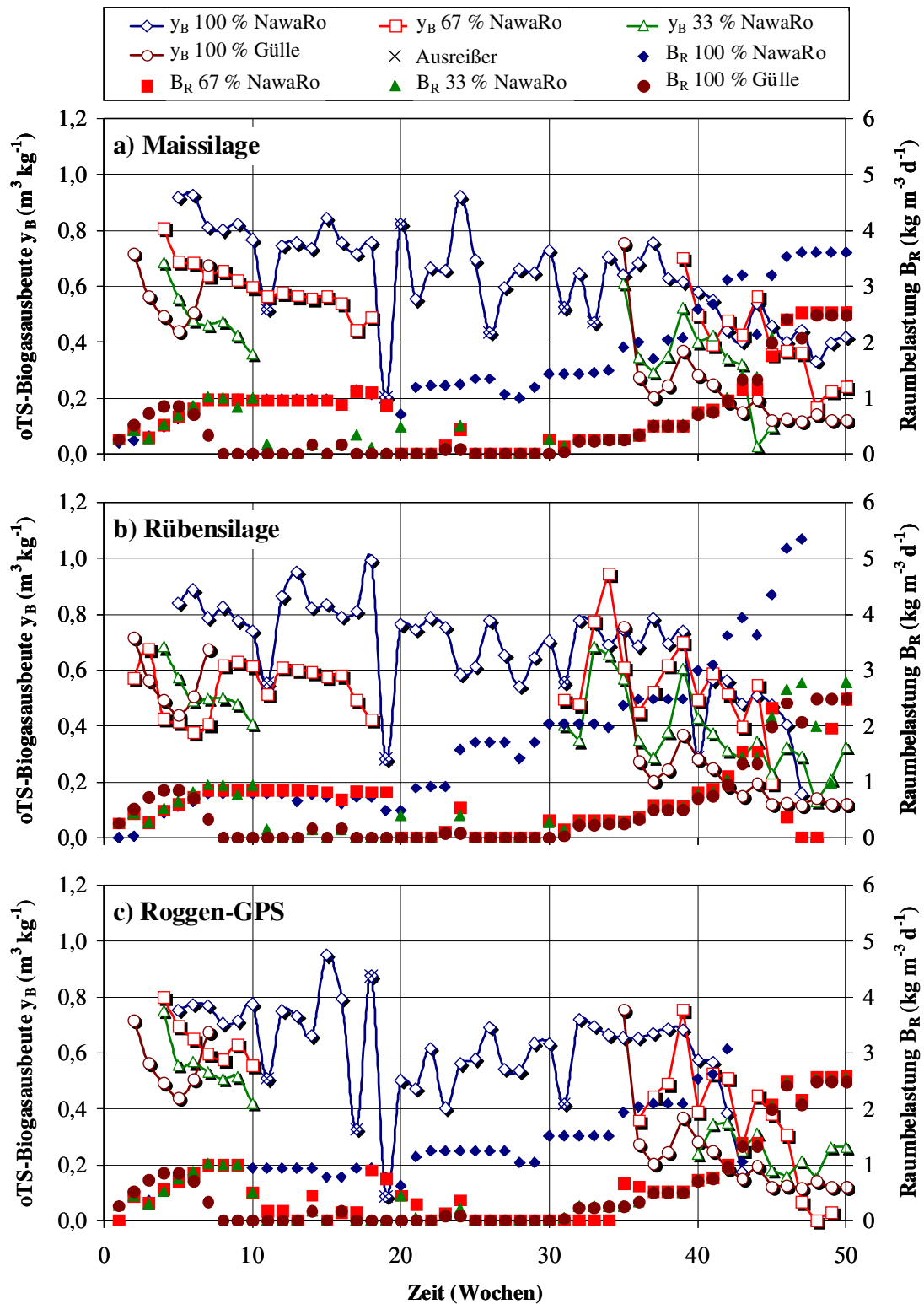


Abb. A 4: Raumbelastungen  $B_R$  und oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  aus den NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Schweinegülle im Zeitverlauf, thermophile Vergärung

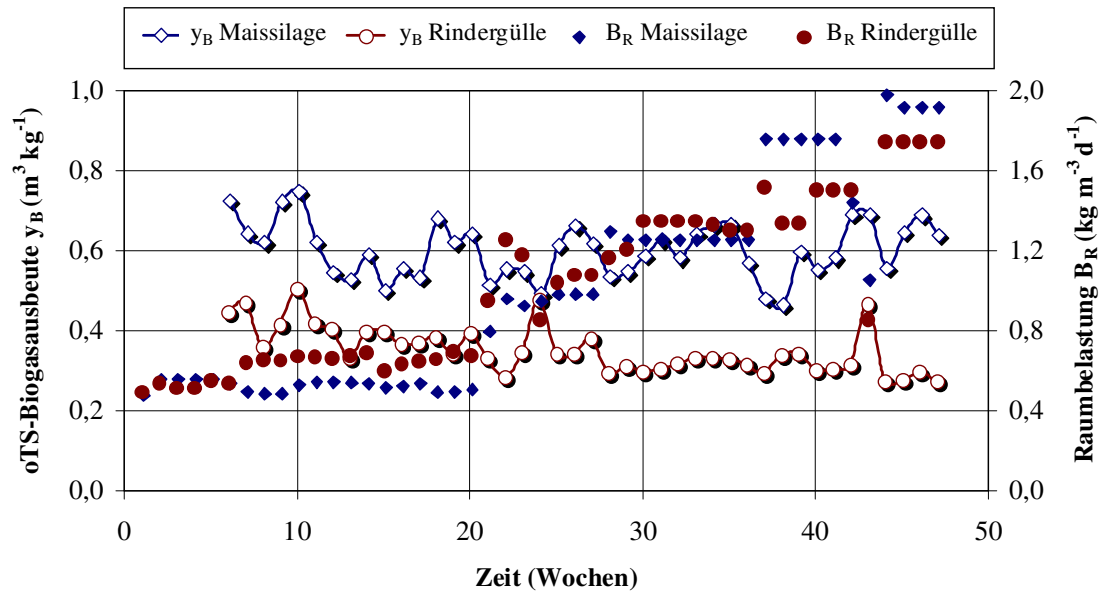


Abb. A 5: Raumbelastungen  $B_R$  und oTS-Biogasausbeuten  $y_B$  aus Maissilage als Monosubstrat und Rindergülle im Zeitverlauf, psychrophile Vergärung

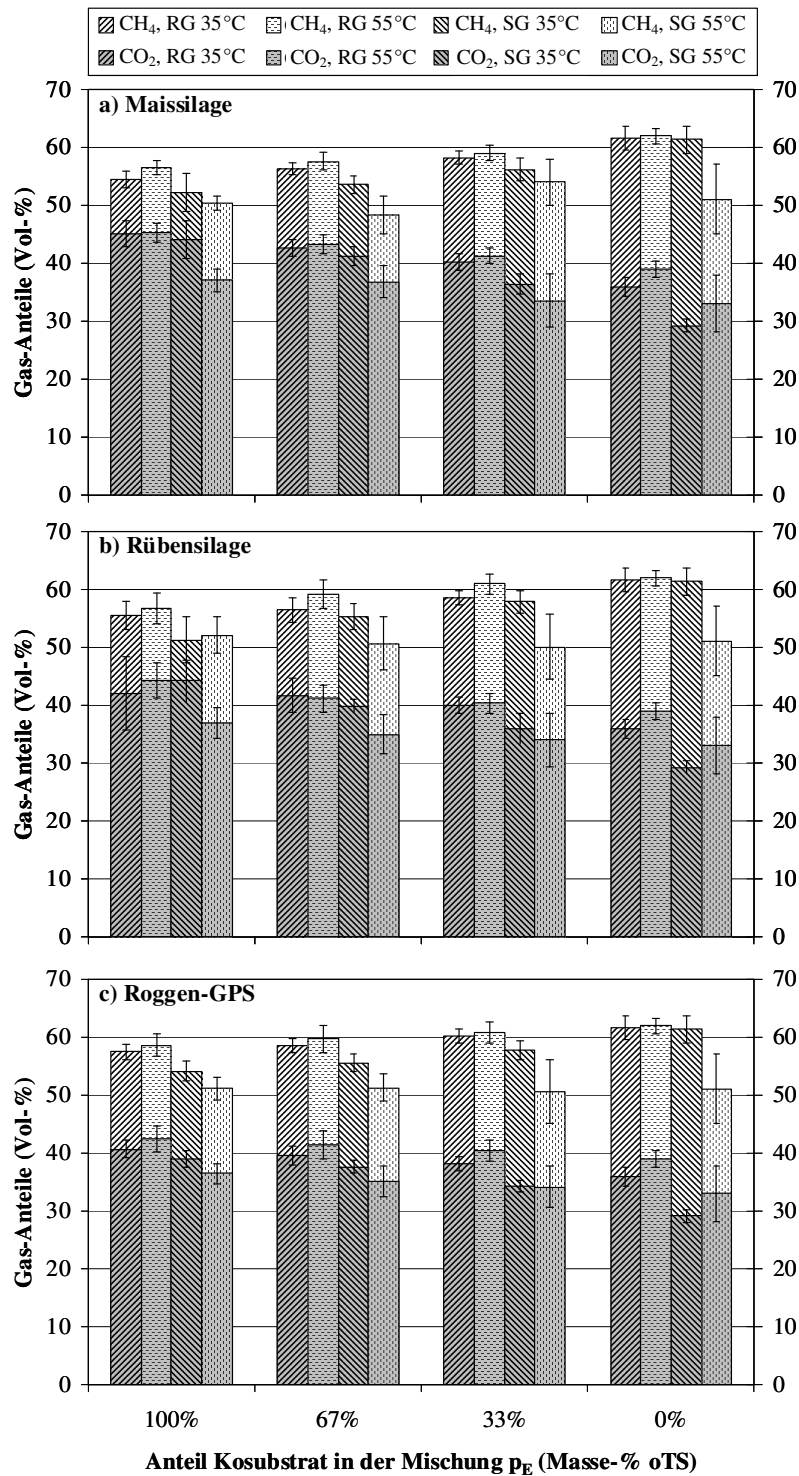


Abb. A 6: Anteile von Methan CH<sub>4</sub> und Kohlendioxid CO<sub>2</sub> im Biogas bei Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle (RG) und Schweinegülle (SG) unter mesophilen (35°C) und thermophilen (55°C) Bedingungen in Abhängigkeit von dem Anteil oTS aus dem Kosubstrat in der Mischung mit Gülle p<sub>E</sub>



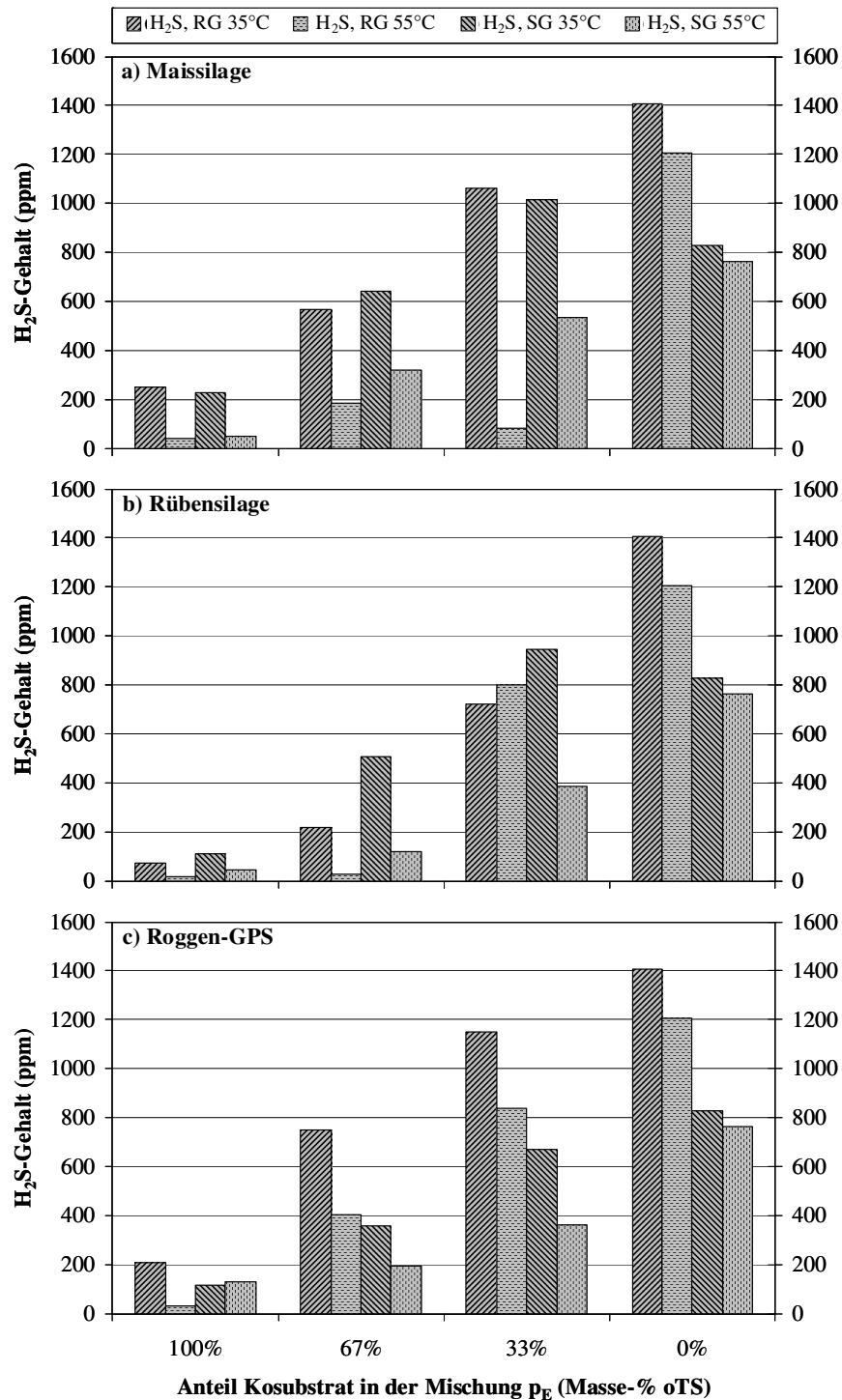


Abb. A 7: Gehalt an H<sub>2</sub>S im Biogas bei Vergärung der NawaRos a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle (RG) und Schweinegülle (SG) unter mesophilen (35°C) und thermophilen (55°C) Bedingungen

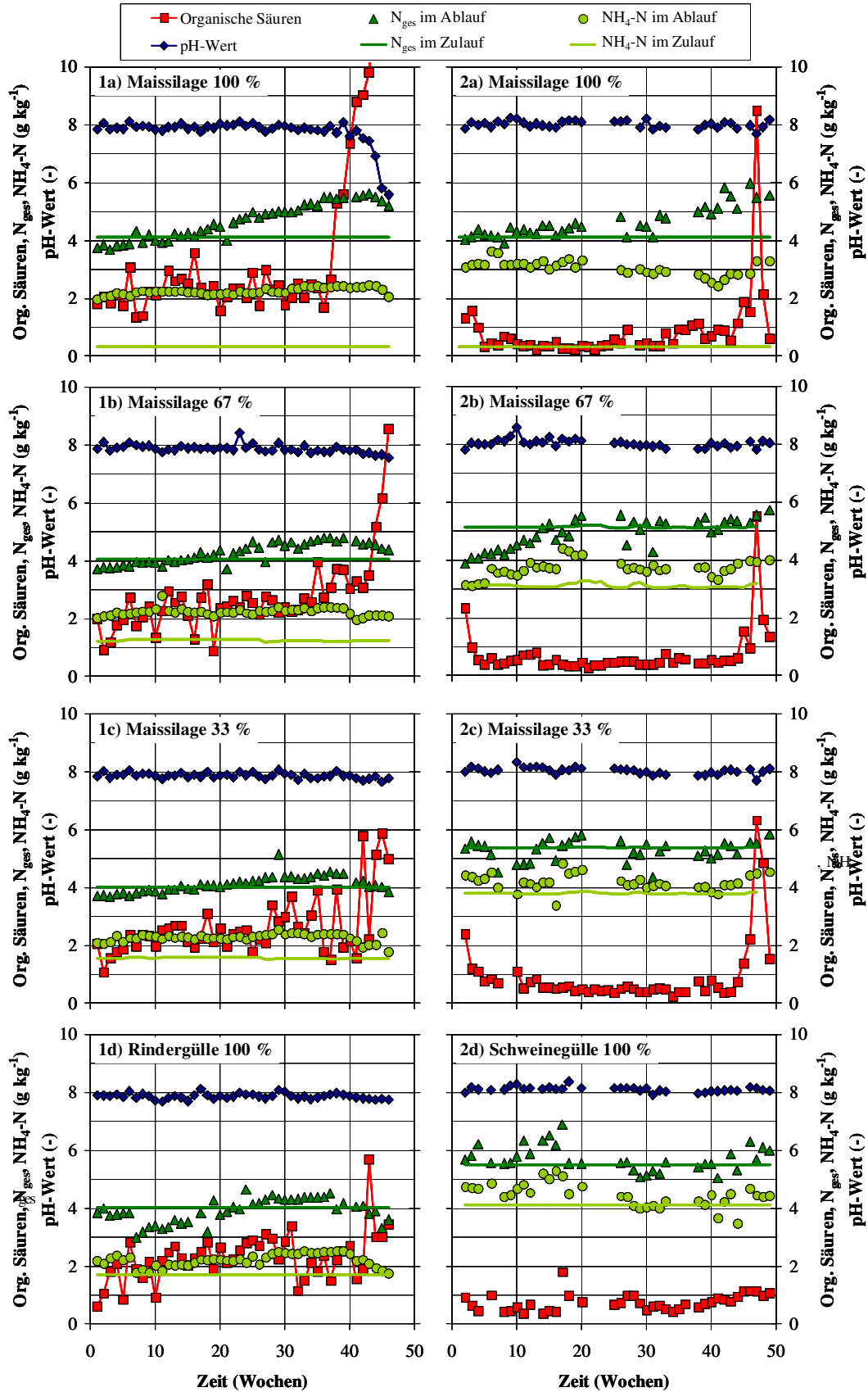


Abb. A 8: Analysen des Inputs und der Reaktorabläufe im Zeitverlauf: pH-Wert, organische Säuren, Gesamt-Stickstoff  $N_{ges}$  und Ammonium-Stickstoff  $NH_4-N$  bei Maissilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Maissilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, mesophile Vergärung

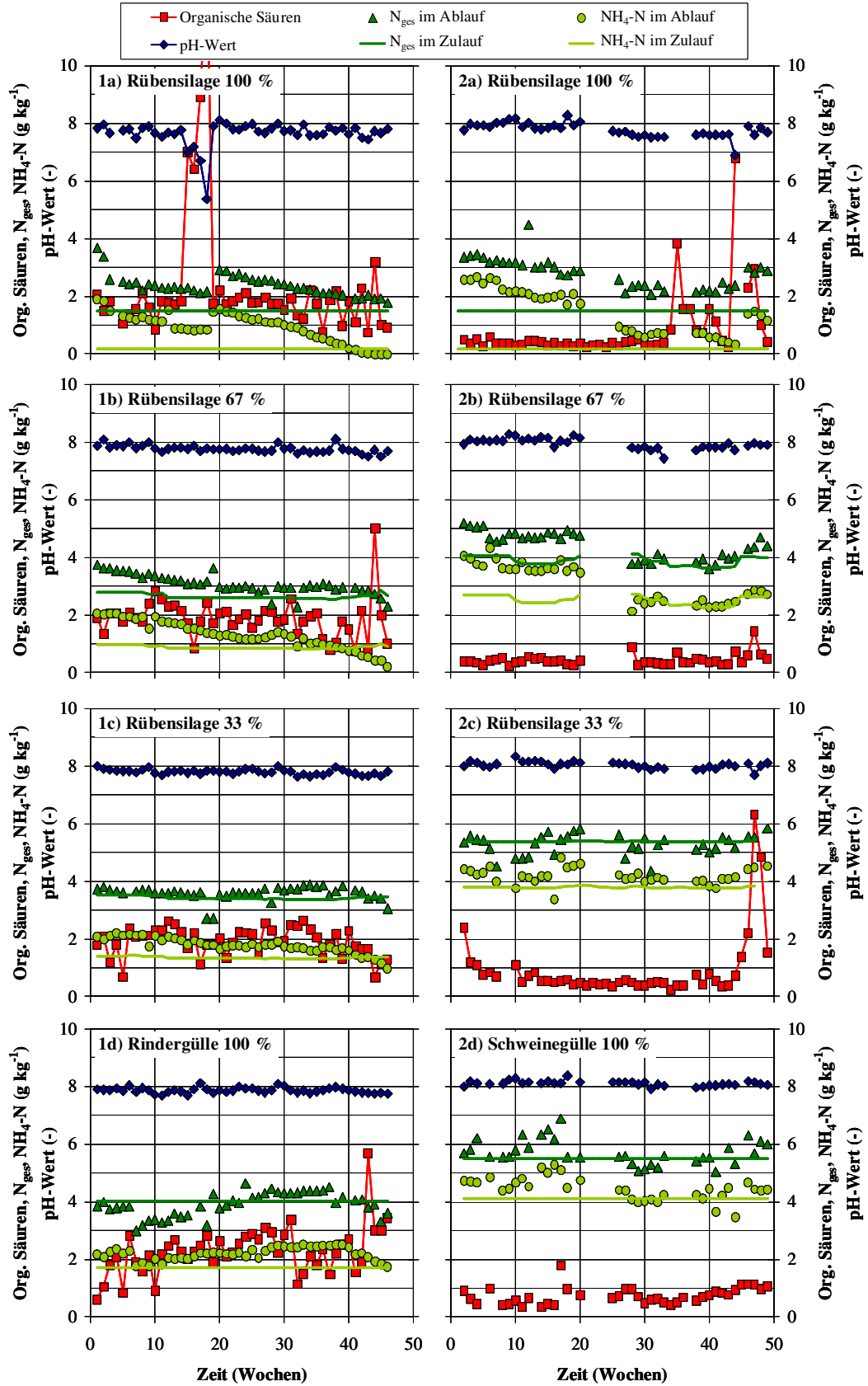


Abb. A 9: Analysen des Inputs und der Reaktorabläufe im Zeitverlauf: pH-Wert, organische Säuren, Gesamt-Stickstoff N<sub>ges</sub> und Ammonium-Stickstoff NH<sub>4</sub>-N bei Rübensilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Rübensilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, mesophile Vergärung

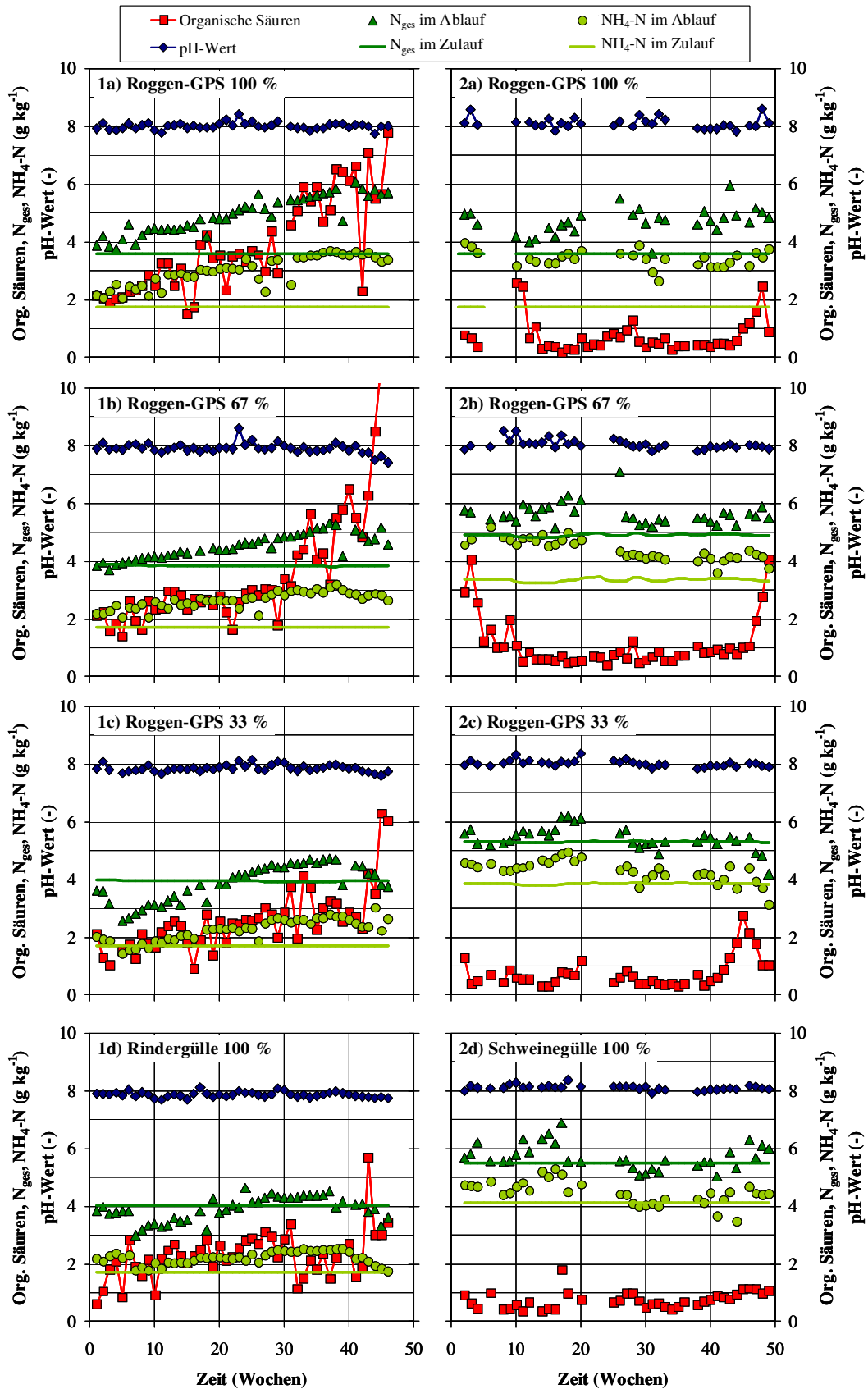


Abb. A 10: Analysen des Inputs und der Reaktorabläufe im Zeitverlauf: pH-Wert, organische Säuren, Gesamt-Stickstoff  $N_{ges}$  und Ammonium-Stickstoff  $NH_4-N$  bei Roggen-GPS in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Roggen-GPS und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, mesophile Vergärung

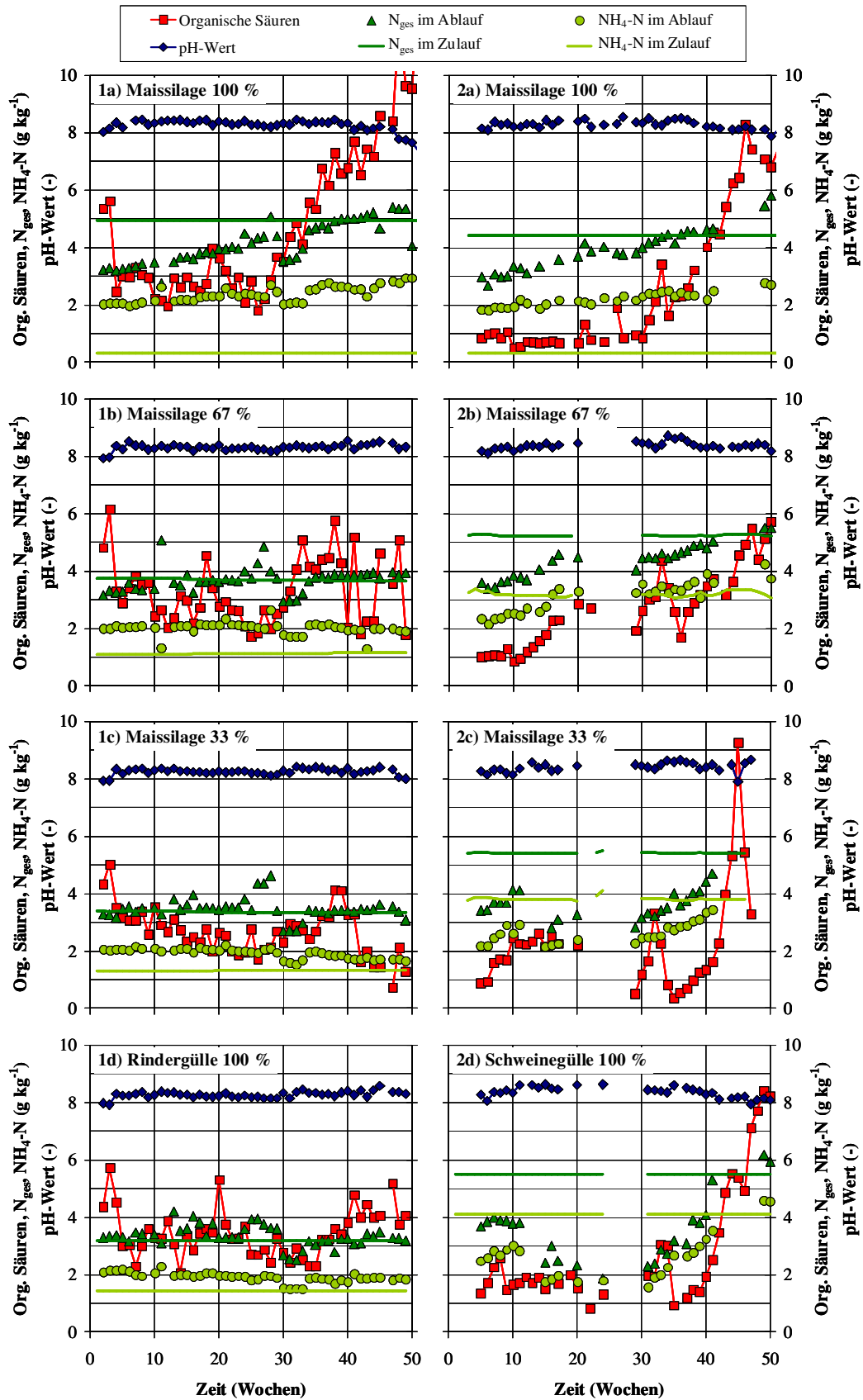


Abb. A 11: Analysen des Inputs und der Reaktorabläufe im Zeitverlauf: pH-Wert, organische Säuren, Gesamt-Stickstoff  $N_{ges}$  und Ammonium-Stickstoff  $NH_4-N$  bei Maissilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Maissilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, thermophile Vergärung

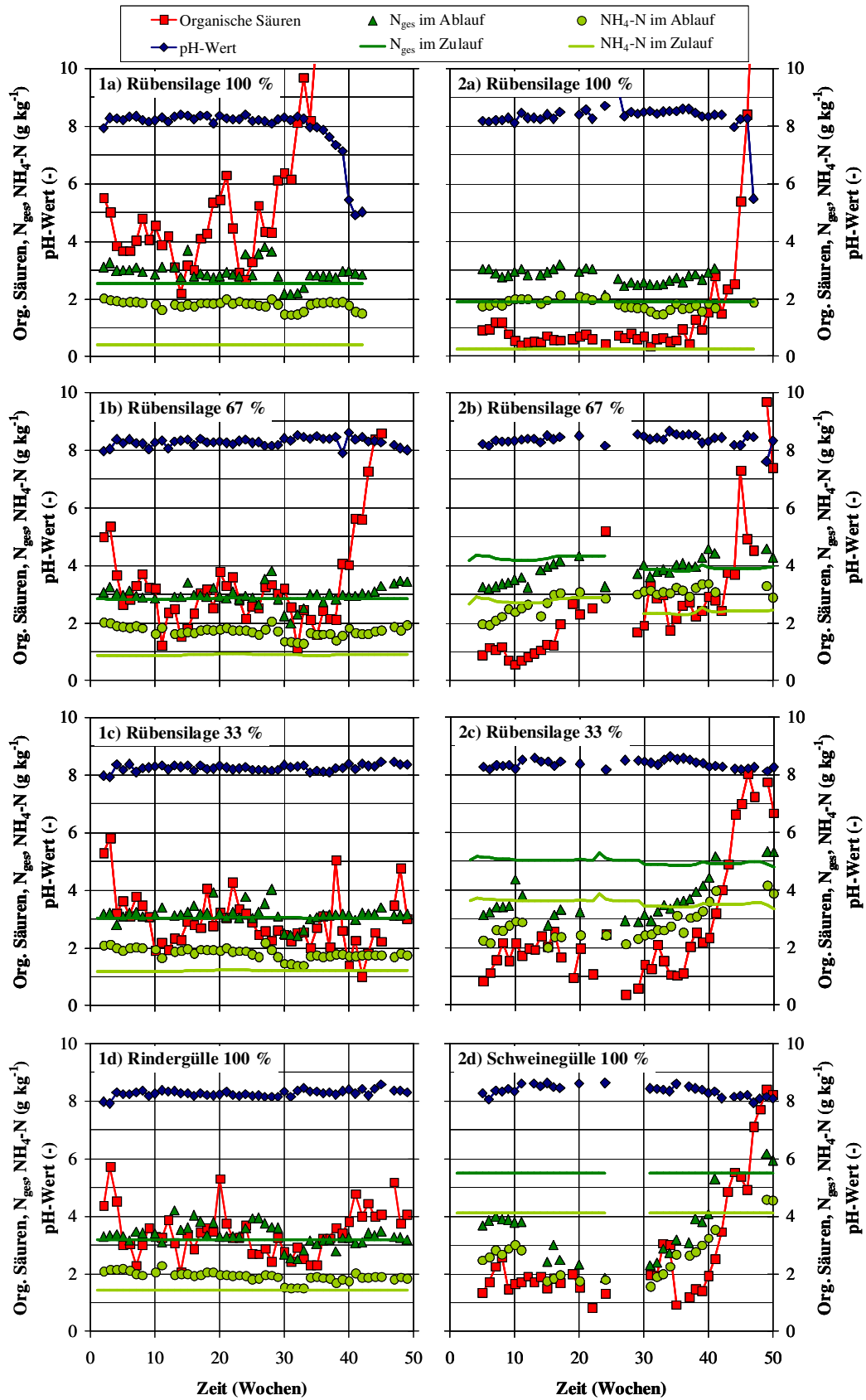


Abb. A 12: Analysen des Inputs und der Reaktorabläufe im Zeitverlauf: pH-Wert, organische Säuren, Gesamt-Stickstoff  $N_{ges}$  und Ammonium-Stickstoff  $NH_4-N$  bei Rübensilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Rübensilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, thermophile Vergärung

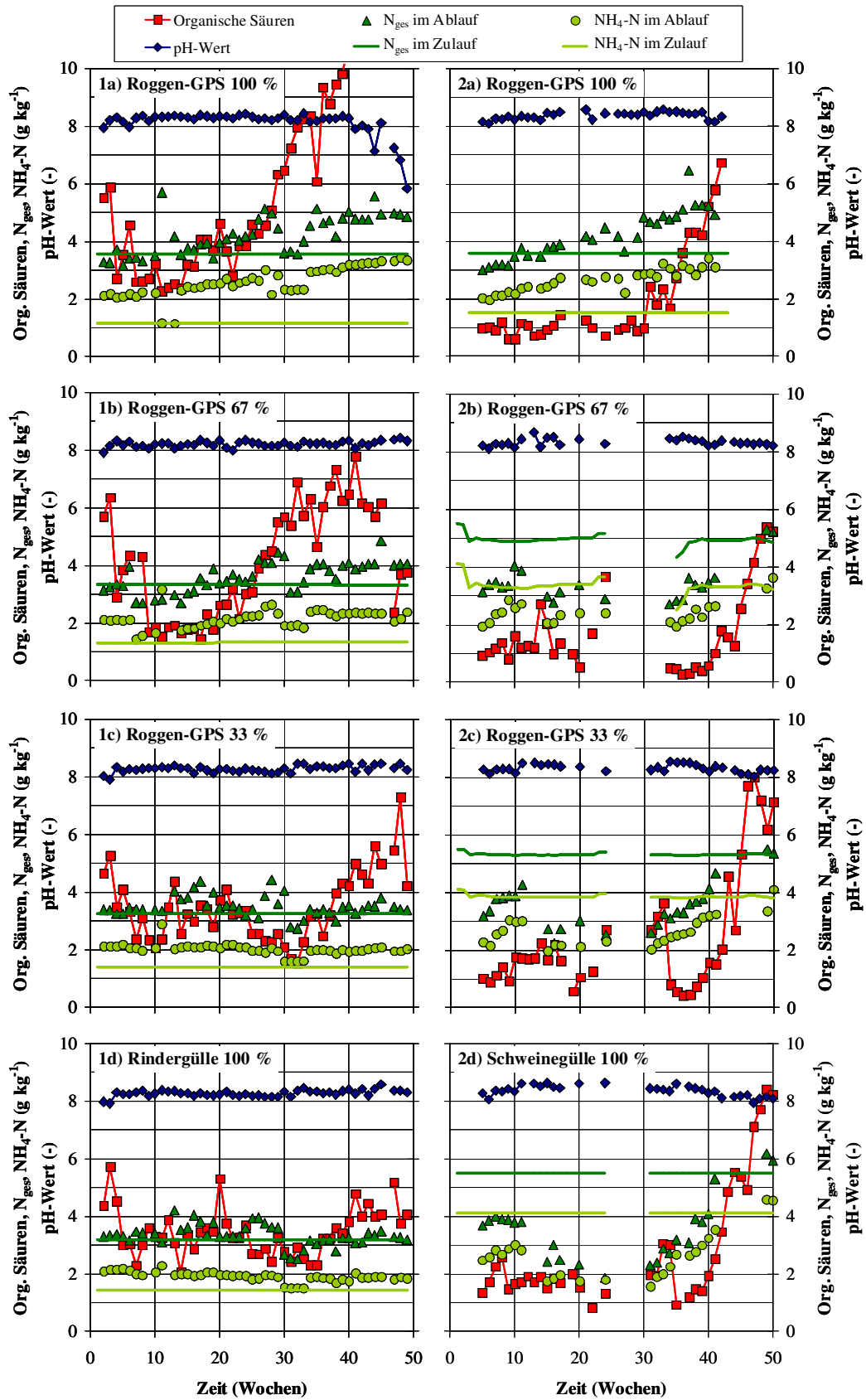


Abb. A 13: Analysen des Inputs und der Reaktorabläufe im Zeitverlauf: pH-Wert, organische Säuren, Gesamt-Stickstoff  $N_{ges}$  und Ammonium-Stickstoff  $NH_4$ -N bei Roggen-GPS in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Roggen-GPS und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, thermophile Vergärung

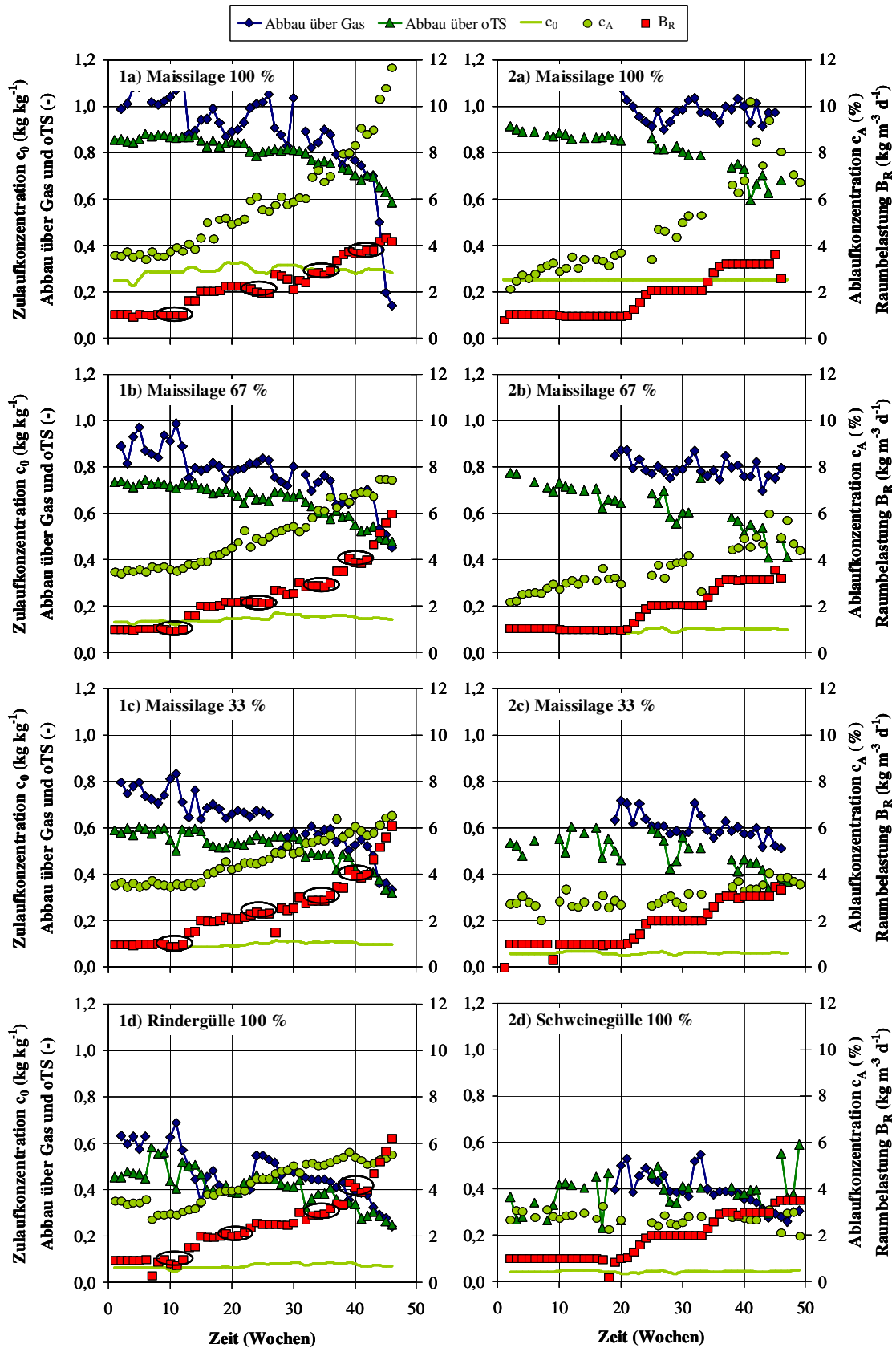


Abb. A 14: Zulaufkonzentration  $c_0$  und Abbaugrad der oTS bei Berechnung über das Gas bzw. über die oTS im Zu- und Ablauf (linke y-Achse) sowie Ablaufkonzentration  $c_A$  und Raumbelastung  $B_R$  (rechte y-Achse) im Zeitverlauf bei Maissilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Maissilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, mesophile Vergärung



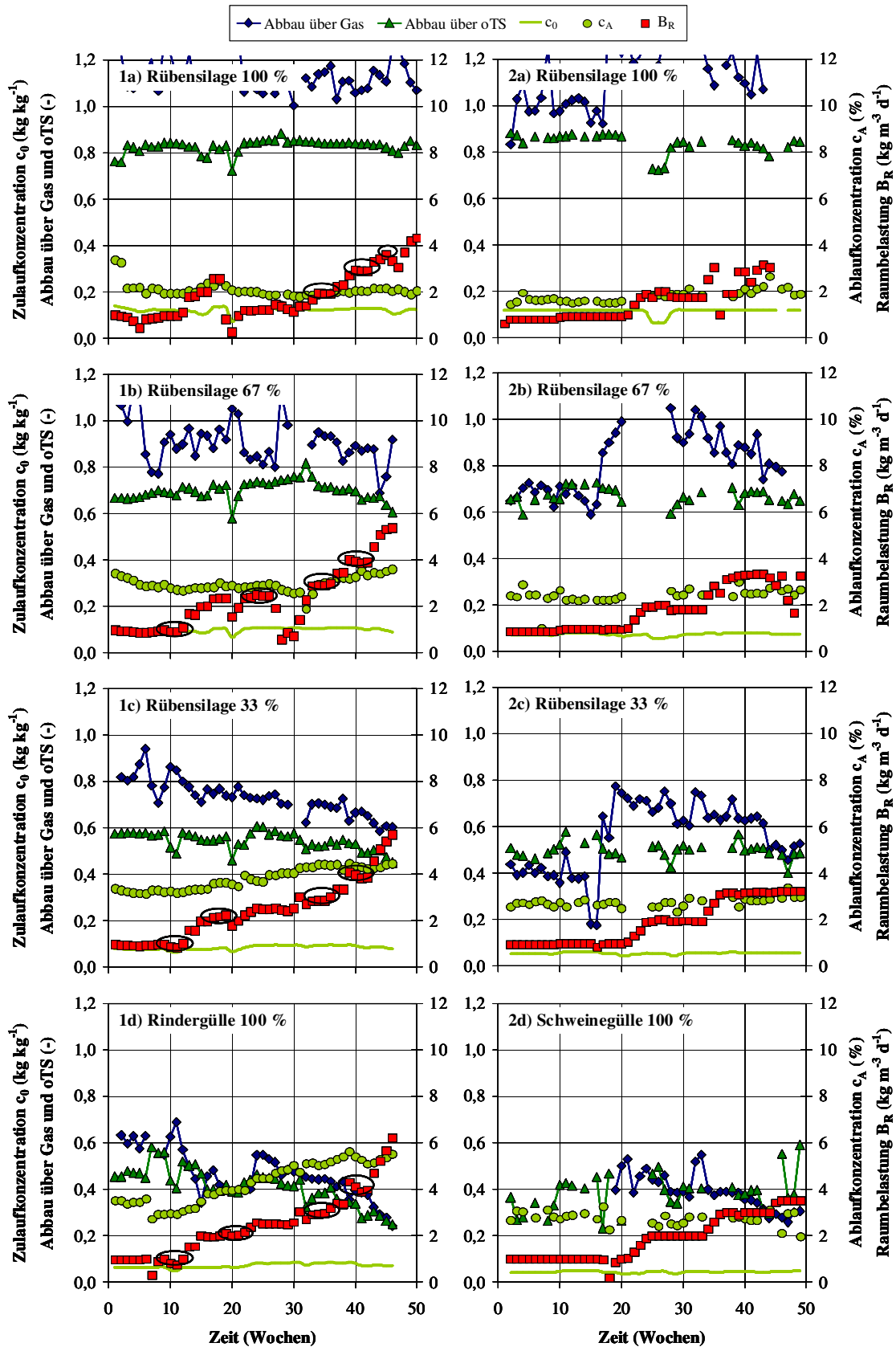


Abb. A 15: Zulaufkonzentration  $c_0$  und Abbaugrad der oTS bei Berechnung über das Gas bzw. über die oTS im Zu- und Ablauf (linke y-Achse) sowie Ablaufkonzentration  $c_A$  und Raumbelastung  $B_R$  (rechte y-Achse) im Zeitverlauf bei Rübensilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Rübensilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, mesophile Vergärung

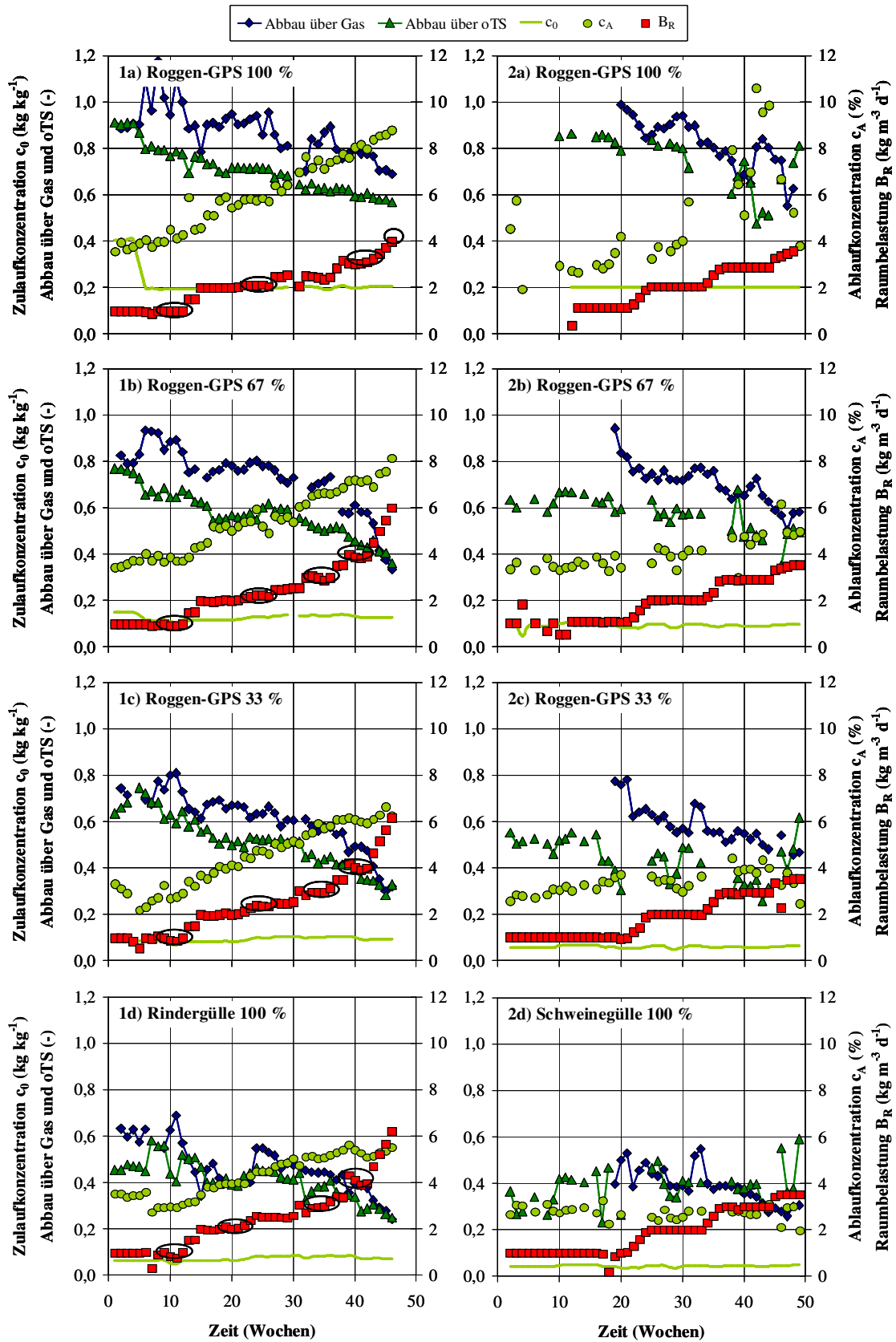


Abb. A 16: Zulaufkonzentration  $c_0$  und Abbaugrad der oTS bei Berechnung über das Gas bzw. über die oTS im Zu- und Ablauf (linke y-Achse) sowie Ablaufkonzentration  $c_A$  und Raumbelastung  $B_R$  (rechte y-Achse) im Zeitverlauf bei Roggen-GPS in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Roggen-GPS und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, mesophile Vergärung

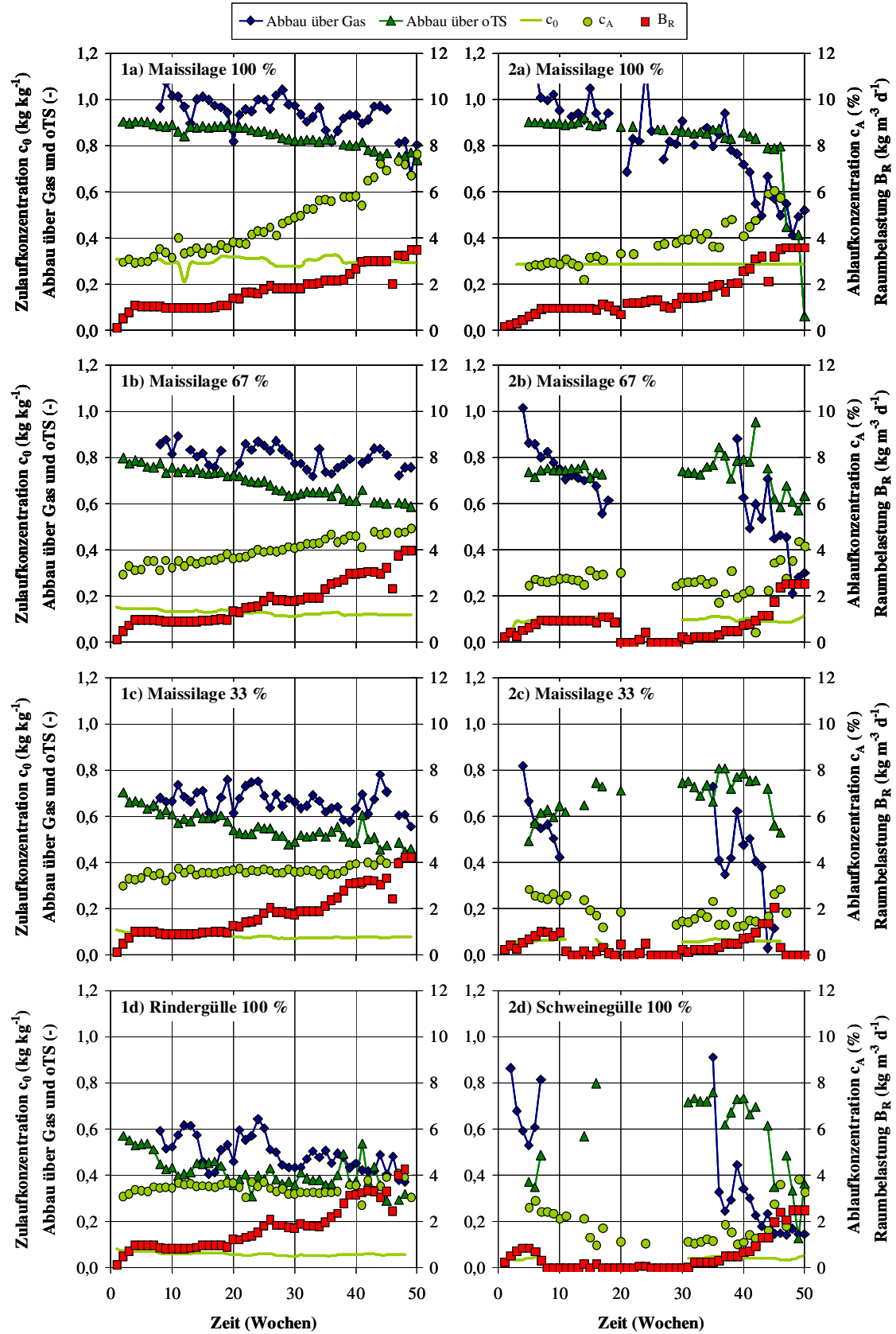


Abb. A 17: Zulaufkonzentration  $c_0$  und Abbaugrad der oTS bei Berechnung über das Gas bzw. über die oTS im Zu- und Ablauf (linke y-Achse) sowie Ablaufkonzentration  $c_A$  und Raumbelastung  $B_R$  (rechte y-Achse) im Zeitverlauf bei Maissilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Maissilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, thermophile Vergärung

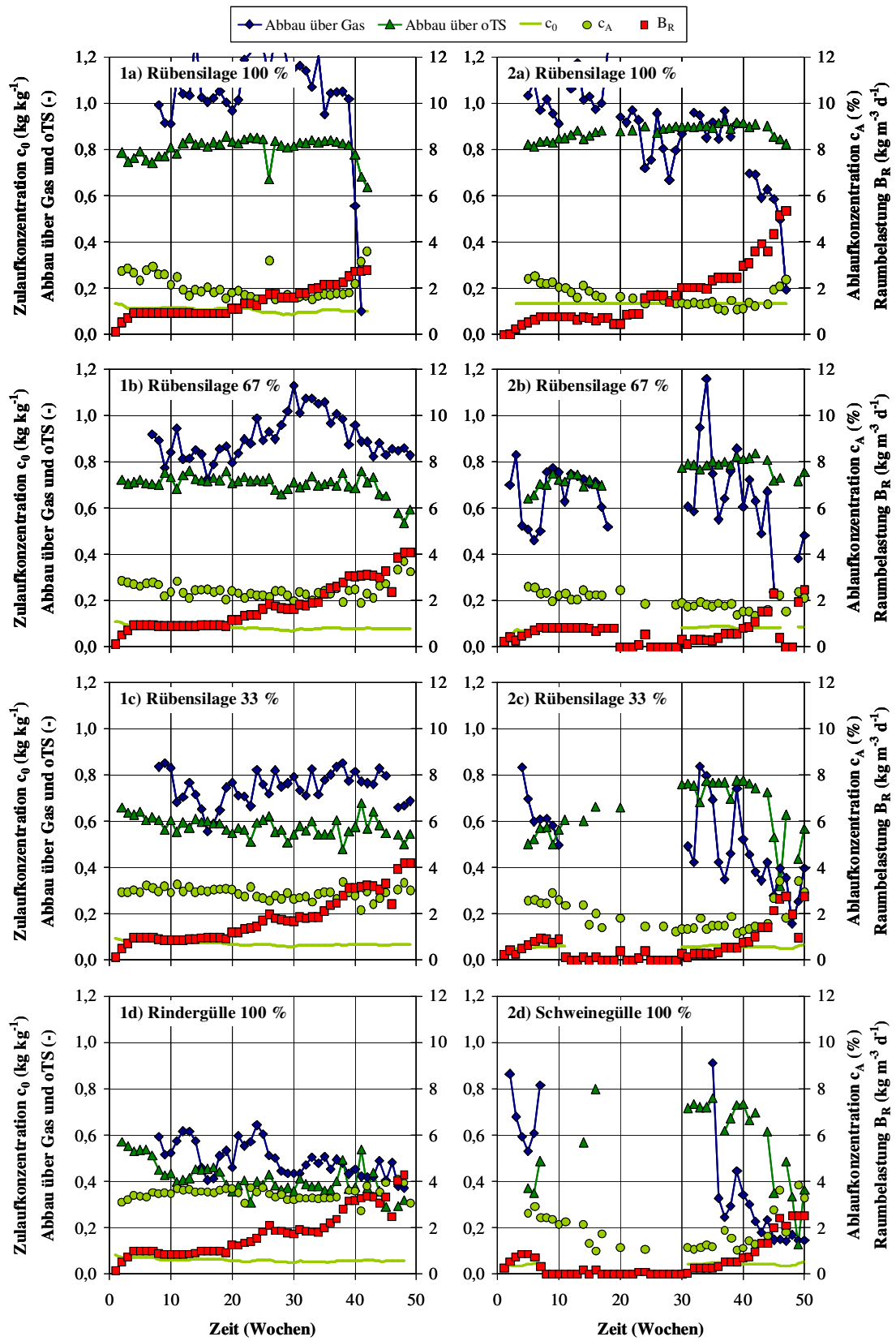


Abb. A 18: Zulaufkonzentration  $c_0$  und Abbaugrad der oTS bei Berechnung über das Gas bzw. über die oTS im Zu- und Ablauf (linke y-Achse) sowie Ablaufkonzentration  $c_A$  und Raumbelastung  $B_R$  (rechte y-Achse) im Zeitverlauf bei Rübensilage in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Rübensilage und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, thermophile Vergärung

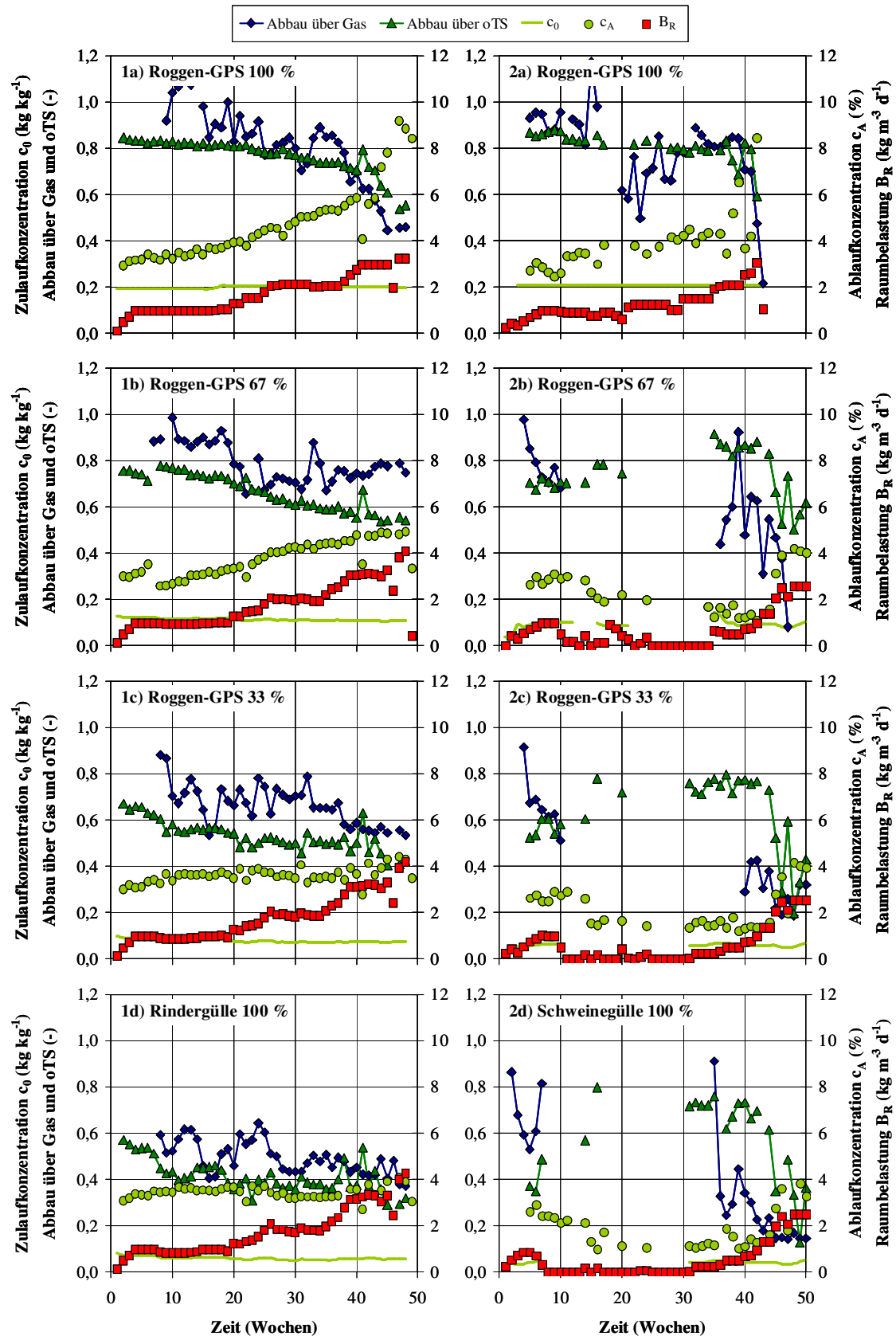


Abb. A 19: Zulaufkonzentration  $c_0$  und Abbaugrad der oTS bei Berechnung über das Gas bzw. über die oTS im Zu- und Ablauf (linke y-Achse) sowie Ablaufkonzentration  $c_A$  und Raumbelastung  $B_R$  (rechte y-Achse) im Zeitverlauf bei Roggen-GPS in a) Monovergärung, b) Kovergärung mit 67 %, c) Kovergärung mit 33 % Roggen-GPS und d) Vergärung von Gülle auf Basis von 1) Rindergülle und 2) Schweinegülle, thermophile Vergärung

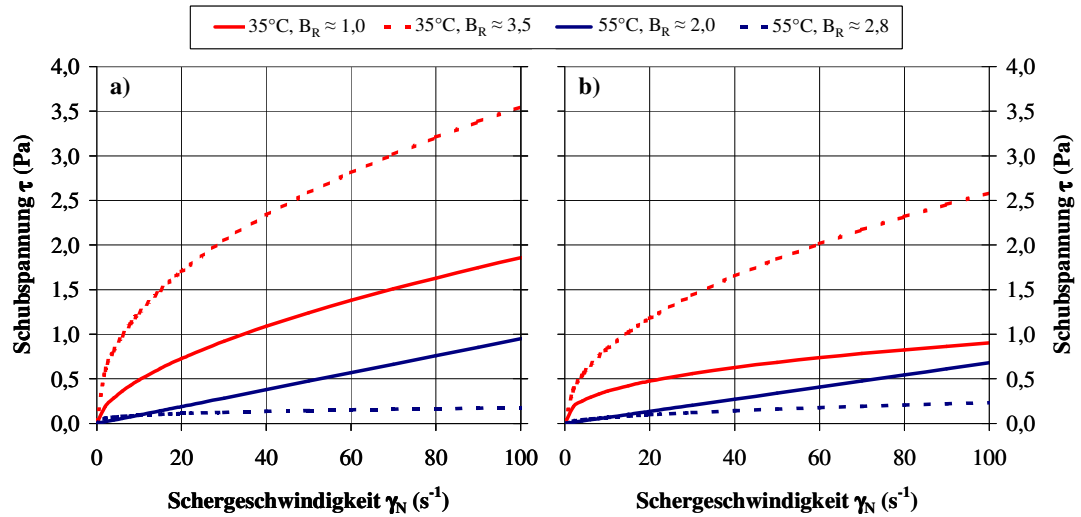


Abb. A 20: Fließkurven bei mesophiler (35°C) und thermophiler (55°C) Monovergärung von Rübensilage auf Basis von Rindergülle bei geringer und hoher Raumbelastung  $B_R$ . Messung bei a) 20°C und b) Prozesstemperatur (35°C bzw. 55°C)

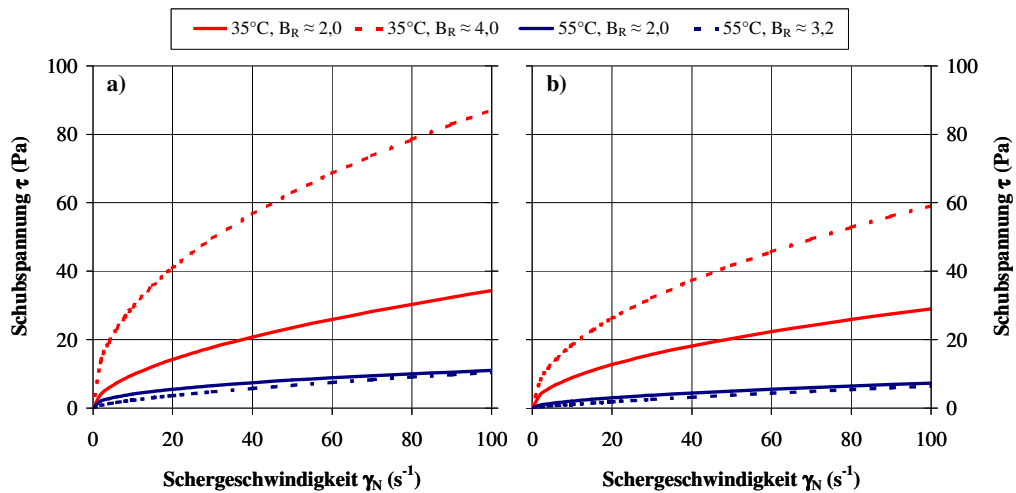


Abb. A 21: Fließkurven bei mesophiler (35°C) und thermophiler (55°C) Monovergärung von Roggen-GPS auf Basis von Rindergülle bei geringer und hoher Raumbelastung  $B_R$ . Messung bei a) 20°C und b) Prozesstemperatur (35°C bzw. 55°C)

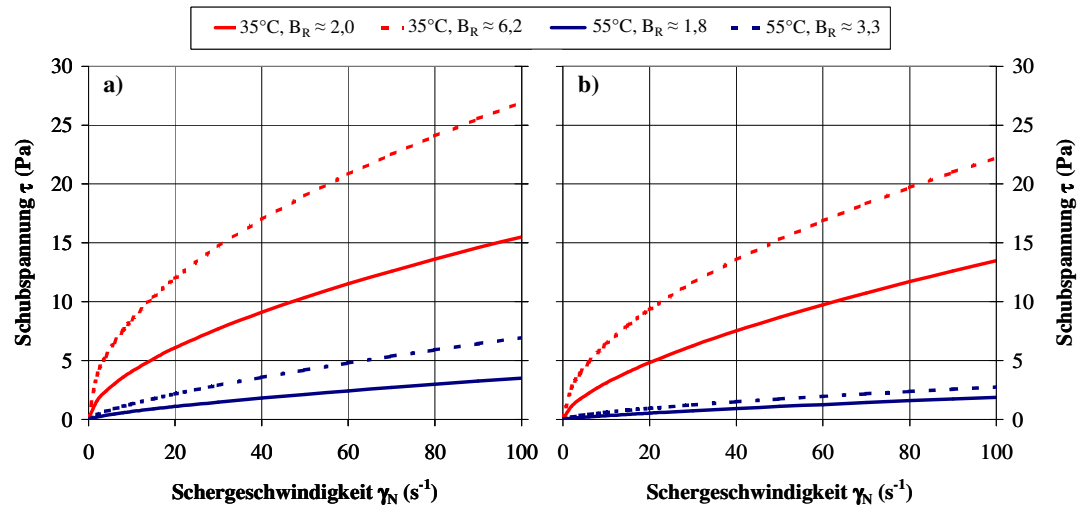


Abb. A 22: Fließkurven bei mesophiler (35°C) und thermophiler (55°C) Vergärung von Rindergülle bei geringer und hoher Raumbelastung  $B_R$ . Messung bei a) 20°C und b) Prozesstemperatur (35°C bzw. 55°C)

Tab. A 3: Dichte  $\rho_A$  und Scheinviskosität  $\eta_s$  bei mesophiler Vergärung auf Basis von Rindergülle

oTS-Belastung	gering			hoch		
Anteil in Mischung	$\rho_A$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\eta_s$ bei 20°C [Pa s]	$\eta_s$ bei 35°C [Pa s]	$\rho_A$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\eta_s$ bei 20°C [Pa s]	$\eta_s$ bei 35°C [Pa s]
100 % Maissilage	1,0342	0,542	0,398	1,0401	2,000	1,588
67 % Maissilage	1,0073	0,326	0,238	1,0230	0,771	0,531
33 % Maissilage	1,0518	0,202	0,171	0,9947	0,396	0,351
100 % Rübensilage	1,0424	0,023	0,018	0,9917	0,072	0,025
67 % Rübensilage	1,0134	0,055	0,043	0,8817	0,072	0,056
33 % Rübensilage	1,0114	0,072	0,054	0,9541	0,122	0,090
100 % Roggen-GPS	1,0349	0,32	0,271	1,0592	0,977	0,665
67 % Roggen-GPS	1,0525	0,687	0,450	1,0670	0,678	0,977
33 % Roggen-GPS	1,0343	0,337	0,241	1,0624	0,337	0,790
100 % Rindergülle	1,0220	0,148	0,138	1,0424	0,260	0,215

Tab. A 4: Dichte  $\rho_A$  und Scheinviskosität  $\eta_s$  bei thermophiler Vergärung auf Basis von Rindergülle

Belastung	gering					hoch			
Anteil in Mischung	$\rho_A$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\eta_s$ bei 20°C [Pa s]	$\eta_s$ bei 35°C [Pa s]	$\eta_s$ bei 55°C [Pa s]	$\rho_A$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\eta_s$ bei 20°C [Pa s]	$\eta_s$ bei 35°C [Pa s]	$\eta_s$ bei 55°C [Pa s]	
100 % Maissilage	0,9988	0,054	0,037	0,036	1,0099	0,374	0,218	0,169	
67 % Maissilage	1,0172	0,079	0,063	0,045	1,0113	0,103	0,101	0,086	
33 % Maissilage	0,9944	0,065	0,057	0,052	1,0204	0,111	0,085	0,069	
100 % Rübensilage	0,9864	0,010	0,009	0,007	0,9920	0,002	0,002	0,002	
67 % Rübensilage	1,0160	0,018	0,013	0,015	1,0109	0,039	0,033	0,021	
33 % Rübensilage	1,0172	0,023	0,018	0,017	1,0091	0,036	0,027	0,031	
100 % Roggen-GPS	0,9828	0,132	0,101	0,093	0,9900	0,111	0,079	0,069	
67 % Roggen-GPS	1,0116	0,078	0,078	0,059	1,0124	0,173	0,152	0,104	
33 % Roggen-GPS	1,0088	0,064	0,059	0,032	1,0079	0,075	0,062	0,050	
100 % Rindergülle	1,0456	0,059	0,026	0,019	1,0168	0,073	0,050	0,028	

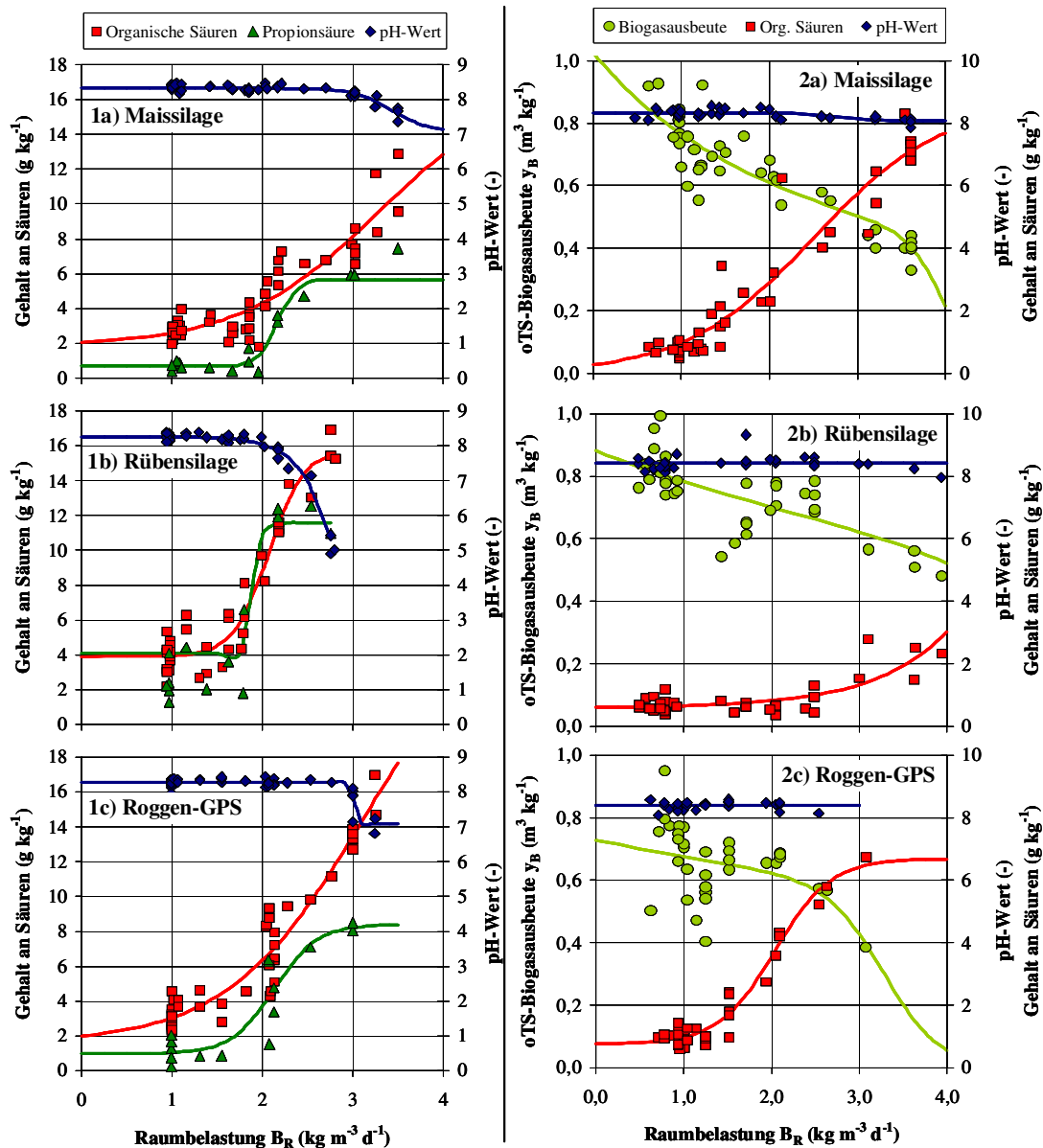


Abb. A 23: Hemmfaktoren pH, organische Säuren und Propionsäure sowie oTS-Biogasausbeute  $y_B$  in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$  bei thermophiler Monovergärung von a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS bei Einsatz von Impfmaterail auf Basis von 1) Rindergülle bzw. 2) Schweinegülle



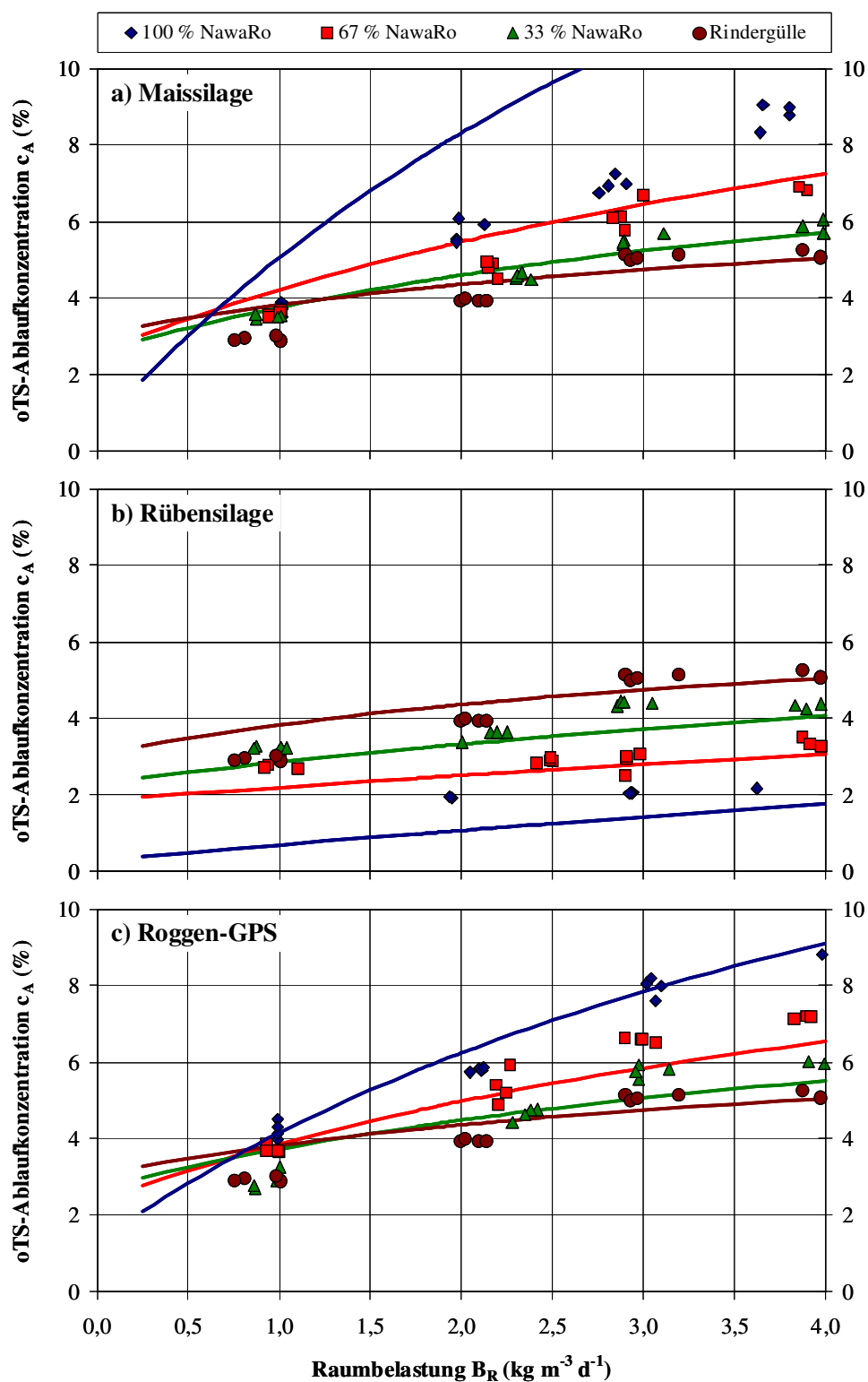


Abb. A 24: oTS-Ablaufkonzentration  $c_A$  bei mesophiler Vergärung von a) Maissilage, b) Rübensilage und c) Roggen-GPS als Monosubstrat und Kosubstrat mit Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung  $B_R$

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt,  
dass die vorliegende Dissertation von mir selbständig  
und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel  
angefertigt worden ist.

Berlin, den 28. März 2007

---

Pia Mähnert